

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

**Cálculo y comparación de la estructura electrónica de los
superconductores de alta temperatura crítica,
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$.**

Tesis

para optar el título profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Luis Benjamín Flores Ramos

Lima - Perú

2007

**“Cálculo y comparación de la estructura electrónica de
los superconductores de alta temperatura crítica,
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ”**

Luis Benjamín Flores Ramos

Tesis presentada en la Facultad de Ciencias Físicas para optar el Título Profesional de Licenciado en Física, con mención en Física del Estado Sólido. Siendo el jurado calificador de la tesis los siguientes docentes:

Dr. Justo Rojas Tapia

Dr. Carlos Landauro

Dr. Ángel Bustamante Domínguez

Dr. Jaime Vento

Lima, 15 de Abril de 2007

*A mi madre, Julia Martha Ramos Tipacti.
Quien me supo apoyar a pesar de las circunstancias.*

*A mi 1er amor, Ana Lucia Flores Niquen.
Mi bebe, mi hija, mi adoración,
siempre estoy y estaré ahí contigo.*

*A mi amor, Jannett Niquen Panduro.
Las diferencias que tenemos,
no es nada comparado
con el amor que nos tenemos.*

*A mi amigo, Hans Jurguen Nowak
Por darme el impulso para seguir adelante.*

Agradecimientos

- Mi mas profundo agradecimiento y reconocimiento al Dr. Hans Jurguen Nowak, maestro, profesor y amigo, por haberme orientado, aconsejado, dado todo su apoyo y paciencia, para la realización del presente trabajo.
- Mi agradecimiento al Dr. Ángel Bustamante Domínguez, Decano de la Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM, por su paciencia y su impulso en fomentarme hacia la investigación.
- Un especial agradecimiento al Dr. Joel Rojas, Director de la Unidad de Post-Grado de la Facultad de Ciencias Físicas-UNMSM, por permitirme a utilizar el centro de computo para la realización de mis cálculos.
- A mis compañeros del Museo Histórico de Ciencias Físicas, con quienes compartimos muchas experiencias, en toda nuestra etapa de formación profesional. Este trabajo es el fruto de lo que venimos haciendo siempre: Investigación.
- A aquellos, que compartimos unos fines de semana, en donde nuestras masas era el centro del universo.

Índice

	Página
Dedicatoria	iii
Agradecimiento	iv
Resumen	v
Abstract	vi
Índice	vii
Lista de figuras	ix
Lista de tablas	xi
Introducción	1
Capítulo 1. Aspectos Teóricos	3
1.1. Métodos para resolver la ecuación de Schrödinger de electrones en sólidos	3
1.1.1. El formalismo de la densidad funcional	4
1.1.2. Solución de la ecuación de Schrödinger efectiva de una partícula en la base LMTO	7
1.2. Cerámicos Superconductores	10
1.2.1. Estructura Perovskita	11
1.2.2. El cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (<i>Y123</i>)	11
1.2.3. El cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (<i>Y124</i>)	13
1.3. Modelos de los superconductores	14
1.3.1. Teoría BCS	14
1.3.2. Modelos de los superconductores cerámicos	15
1.3.3. Otros modelos	16
Capítulo 2. Cálculo de las Estructuras Electrónicas <i>Y123</i> e <i>Y124</i> en el Estado Normal	17
2.1. El sistema <i>Y123</i>	17
2.1.1. Las bandas de energía	18
2.1.2. La densidad de estados	19
2.1.3. La densidad de carga	19
2.2. El sistema <i>Y124</i>	21
2.2.1. Las bandas de energía	22
2.2.2. La densidad de estados	23
2.2.3. La densidad de carga	23
Capítulo 3. Resultado y Discusión	25
3.1. Diferencia de las bandas de energía y DOS	25

3.2. Análisis de la DOS y densidad de carga en el plano superconductor.	29
3.2.1. En el cerámico <i>Y123</i>	31
3.2.2. En el cerámico <i>Y124</i>	39
3.3. Diferencias en el cerámico <i>Y123</i> e <i>Y124</i>	42
Capítulo 4. Conclusiones	45
4.1. Sumario de las principales características de los cerámicos superconductores	45
4.1.1. Características del cerámico <i>Y123</i> e <i>Y124</i> con respecto a la densidad de carga.	45
4.1.2. Características de la diferencia entre los cerámicos <i>Y124</i> e <i>Y123</i>	46
4.2. Conclusiones de los cerámicos superconductores	47
Apéndice	50
Apéndice A. El paquete TB-LMTO-ASA	51
Apéndice B. Cálculo con el programa TB-LMTO-ASA	55
Apéndice C. Diagrama de flujo del programa TB-LMTO-ASA	58
Apéndice D. Datos característicos en el archivo CTRL de las estructuras <i>Y123</i> e <i>Y124</i>	60
Apéndice E. Programas para el cálculo de la distribución de carga en el eje <i>z</i> y para la visualización de la densidad de carga parcial y relativa en 2D y el diagrama de flujo de estos programas	63
Apéndice F. Datos obtenidos en el archivo LM, terminado el cálculo LMTO	64
Apéndice G. El bloque activo y el bloque reservorio de carga	66
Apéndice H. Propiedades físicas de los elementos del cerámico <i>YBaCuO</i> .	67
Bibliografía	68

Lista de figuras

	Página
Figura 1. Celda perovskita ABO_3 .	11
Figura 2. a) Tres celdas perovskita apiladas en el eje z. b) Celda unitaria Y123.	12
Figura 3. a) Dos celdas Y123 apilados en z. b) Celda unitaria Y124	13
Figura 4. Celda unitaria Y123 con Y, Ba, Cu y O con su respectivo símbolo. E son las esferas intersticiales.	18
Figura 5. Banda de energía de Y123 a) Cálculo por LMTO b) Cálculo de Y123.	19
Figura 6. DOS y banda de energía de Y123 en la cercanía de la energía de Fermi	19
Figura 7. Distribución de carga de valencia en el eje z del Y123.	20
Figura 8. a) Densidad de carga de valencia y b) la función de localización electrónica (ELF) en el plano xy (67), en donde el cobre se encuentra en las esquinas.	20
Figura 9. Densidad de carga de valencia en el plano a) yz y c) zx con la ELF b) y d) de Y123.	21
Figura 10. Estructura Y124 con sus elementos. E es la esfera intersticial.	22
Figura 11. Banda de energía de Y124 a) Cálculo por LMTO b) Cálculo de Y124	22
Figura 12. DOS y banda de energía de Y124 en la cercanía de la energía de Fermi.	23
Figura 13. Distribución media de carga de valencia en el eje z de Y124	23
Figura 14. a) Densidad de carga de valencia y b) la función de localización electrónica (ELF) en el plano xy (187).	24
Figura 15. Densidad de carga de valencia en el plano a) yz y c) zx con la ELF b) y d) en la capa (01) de Y124.	24
Figura 16. Bandas de energía de los elementos del plano superconductor Cu, O y O de Y124 (a, b y c) e Y123 (d, e y f)	26
Figura 17. Bandas de energía del plano superconductor CuO_2 d y p de a)Y124 y b) Y123	27
Figura 18. Bandas de energía de Cu-s del plano superconductor a) Y124 e b)Y123	27
Figura 19. DOS de los elementos del plano superconductor CuO_2 de Y124 (a, b, c) e Y123 (d, e, f)	28
Figura 20. Densidad de estados del plano superconductor $Cu d O p O p$ de a)Y124 y b)Y123	28
Figura 21. Densidad de estados del Cu-s del plano superconductor a)Y124 y b)Y123	29
Figura 22. DOS del plano superconductor CuO_2 de a) Y124 y b) Y123.	29
Figura 23. DOS de los estados s (a, d), p (b, e) y d (c, f), del plano CuO_2 de Y124 e Y123.	30

Figura 24. Formación de estados bonding $\phi(B,r)$ y antibonding $\phi(A,r)$	32
Figura 25. Distribución media de carga $n_{val}(\mathbf{r})$ de Y123 e Y124	33
Figura 26. Distribución de la densidad de carga de valencia y de las cargas $n_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$ de los orbitales s , p y d de Y123.	34
Figura 27. Distribución de la densidad de carga de los estados sp , sd y pd de Y123.	35
Figura 28. Densidad de carga $n_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$ ss , pp y dd del plano CuO_2 de Y123.	35
Figura 29. Densidad de carga sp , sd y pd del plano CuO_2 , separando la carga de los estados bonding (+) de los antibonding (-) de Y123.	36
Figura 30. <i>COOP</i> correspondiente a la distribución de carga : a) ss , b) pp , c) dd , d) sp , e) sd y f) pd del plano CuO_2 de Y123.	37
Figura 31. <i>COHP</i> correspondiente a la distribución de la carga: a) ss , b) pp , c) dd , d) sp , e) sd y f) pd del plano CuO_2 de Y123.	38
Figura 32. <i>COOP</i> y <i>COHP</i> total de las hibridizaciones de todos los orbitales en CuO_2	38
Figura 33. Distribución de la densidad de carga de valencia y de las cargas $n_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$ de los orbitales s , p y d de Y124.	40
Figura 34. Distribución de la densidad de carga de los estados sp , sd y pd de Y124.	40
Figura 35. Densidad de carga neta s , p y d del plano CuO_2 de Y124.	41
Figura 36. Densidad de carga sp , sd y pd del plano CuO_2 , separando la carga de los estados bonding (+) de los antibonding (-) de Y124.	41
Figura 37. Distribución de carga $n_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$ y $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ de los orbitales s , p y d de Y124 e Y123.	42
Figura 38. ELF de $n_{val}(\mathbf{r})$ en el plano CuO_2 de Y124, Y123 y su diferencia Y124-Y123	44
Figura 39. ELF de la densidad de carga de valencia en la celda de Y124 e Y123	44
Figura A1. Patron de colores relacionados al tipo de enlace	54
Figura B1. a) 1ra Zona de Brillouin en el espacio recíproco del compuesto YBaCuO . b) Sección de la zona de Brillouin con los parámetros de alta simetría.	57

Lista de tablas

	Página
Tabla 1. Cantidad de electrones de valencia en Y123 [F, H].	12
Tabla 2. Cantidad de electrones de valencia en Y124 [F, H].	13
Tabla 3. Datos cristalográficos Y123 [27,28].	17
Tabla 4. Datos cristalográficos Y124 [27,29].	22
Tabla D1. Posiciones atómicas de los elementos de Y123	60
Tabla D2. Posiciones atómicas de los elementos del Y124.	61
Tabla F1. Radio de Wigner-Seitz R_{WS} , energía de cada elemento y energía total de Y123	64
Tabla F2. Radio de Wigner-Seitz R_{WS} , energía de cada elemento y energía total de Y124	64
Tabla F3. Electrones de valencia en los momentos angulares de los elementos de Y123 y total de electrones de valencia.	64
Tabla F4. Electrones de valencia de los orbitales electrónicos de los elementos de Y124 y total de electrones de valencia.	65
Tabla H1. Configuración electrónica YBaCuO	67
Tabla H2. Propiedades físicas de los elementos YBaCuO	67

Resumen

La superconductividad es el fenómeno que se da en algunos materiales metálicos y cerámicos. Se caracteriza por tener resistencia cero y ser diamagnéticos puros, presentándose a temperaturas menores a la temperatura crítica. Existen dos tendencias principales para el estudio de los superconductores, teoría BCS y el método de ondas de espin. La razón del presente trabajo es analizar los cerámicos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) y $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124) en el estado fundamental ($T=0$), paramagnético con el programa TB-LMTO-ASA y en forma complementaria, el programa “Augmented Spherical Wave” (ASW). Específicamente, se presentan cálculos de las bandas de energía, densidad de estados, densidad de carga total y parcial, la función de localización electrónica y la energía total. Adicionalmente se ha calculado la transferencia de carga entre los diferentes orbitales sobrelapados; calculo que no se ha encontrado en la literatura. Con el paquete ASW se calcula la COOP y COHP, que son la cantidad y energía de los estados híbridos bonding-antibonding. Con estos cálculos se intenta obtener información sobre el mecanismo de interacción y las condiciones que llevan a estos sistemas a un estado superconductor.

La estructura de Y123 parte de un apilamiento de celdas perovskitas triple del tipo ABO_3 con deficiencia de átomos de oxígeno, en donde se forma los planos Cu_2O en los límites de la celda central, siendo estos los responsables de las propiedades superconductoras, existiendo además cadenas de CuO . La estructura Y124 consiste en 2 celdas de Y123 aumentando su longitud en el eje c y en donde una de estas celdas es desplazado por $\frac{1}{2} b$ del parámetro de red. Durante los resultados del cálculo se ha encontrado tres características del plano superconductor que se han logrado en este análisis y que pueden ser importantes para el efecto superconductor:

1. Existe una fuerte contribución en población antibonding por unidad de energía de estados ss en la energía de Fermi, formando inestabilidad en el plano superconductor.
2. Existe una distribución de carga antibonding con estados sp , sd y pd en todo el plano superconductor, en donde la densidad de carga del estado pd es mayor.
3. La existencia de aglomeraciones de electrones en la zona central del plano superconductor.

Asimismo la gran cantidad de estados poblados antibonding cerca de E_F producen una fuerte tensión interna que reflejan una inestabilidad electrónica. Como el sistema Y123 es estable a temperaturas mayores que su T_c , esta inestabilidad del plano CuO_2 debe ser contrarrestado por

su vecindad. Por ultimo decimos que existen diferentes mecanismos para remover la inestabilidad local:

- (a) mover los átomos tal que se forman una nueva estructura, este mecanismo probablemente no se realiza porque los átomos del plano CuO_2 están fuertemente enlazados en todo el cristal y un cambio de las posiciones de los átomos (defectos en la red) requiere demasiada energía.
- (b) Una correlación entre los espines de los electrones tal que se forma un estado antiferromagnético con más estados bonding, este se realiza a bajas temperaturas por debajo del T_c , en donde se observa una correlación de espines. Esta correlación se da fuertemente en el plano superconductor CuO_2 en el bloque activo.
- (c) Un mecanismo que promueva la superconductividad en este plano tal que los electrones en estado antibonding se enlazan a parejas de Cooper y bajan así la energía.

Summary

The superconductivity is the phenomenon that occurs in some metals and ceramic materials. It is characterized by zero resistance and pure diamagnetism, appearing at temperatures below the critical temperature. There are two major trends for the study of superconductors, BCS theory and the method of spin waves. The reason of this study is to analyze the ceramics $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124) in the paramagnetic ground state ($T = 0$), with the computer program TB-LMTO-ASA and in a complementary manner, with the "Augmented Spherical Wave" (ASW) package. In detail, calculations of the electronic energy bands, full and partial density of states, electronic localization function and electronic total energy are presented. Additionally charge transfer between overlapping orbitals has been calculated, calculation that has not been found in the literature. With the package ASW the COOP and COHP was calculated, which are the amount of energy between the bonding and antibonding hybrids. With these calculations we are trying to obtain information on the mechanism of interaction and the conditions that lead in these systems to a superconducting state.

The structure of Y123 parts from a stack of triple perovskite cells of the type ABO_3 with a deficiency of oxygen atoms, which form the planes CuO_2 in the limits of the central cell, and which are responsible for the superconducting properties. In addition there exist CuO chains. The structure of Y124 consists of two Y123 cells with increasing length in the c -axes, where one of these cells is moved by $\frac{1}{2}$ of the parameter b . During the calculation three characteristic results were found for the superconductor plane that may be important for the superconducting effect:

1. There is a strong contribution in population of antibonding ss states per unit of energy near the Fermi energy, forming instability in the superconducting plane.
2. Exist antibonding sp , sd and pd states in the superconducting plane, where the density of the pd states is high.
3. The existence of clusters of electrons in the central part of the superconducting plane.

Also the large number of antibonding states which exist near E_F produce a strong internal tension that reflect an electronic instability. As the Y123 system is stable at temperatures higher than its T_c , this instability of the CuO_2 plane must produce a change in the electronic properties by its neighbours. Finally we say that there are different mechanisms to remove the local instability:

(a) Move the atoms in order to form a new structure. This mechanism probably does not take place because the atoms of the CuO_2 plane are strongly linked to the whole crystal and a change in the positions of atoms (defects in the network) requires too much energy.

(b) A correlation between the spins of electrons in order to form a state with more antiferromagnetic bonding states. This is done at low temperatures below T_c , where there is a correlation of spins. This correlation is heavily active in the superconducting CuO_2 plane.

(c) A mechanism that promotes superconductivity at this level such that the electrons in antibonding state are linked to Cooper pairs and drop their energy.

Introducción

La superconductividad es el fenómeno que presentan algunos materiales (metálicos o cerámicos) que no ofrecen resistencia al flujo de corriente eléctrica. Estos materiales además presentan comportamiento diamagnético, es decir resistencia al flujo magnético. Este fenómeno se presenta para temperaturas menores a la temperatura crítica T_c [1, Pág. 3].

En el año 1986 se reporta que mercurio (Hg) presenta comportamiento superconductor con una T_c aproximadamente de 4.2K, que corresponde a He líquido. En los siguientes años se inicio una búsqueda de nuevos materiales cuyas temperaturas críticas superaran los 4.2K. En esa época J. George Bednorz y K. Alex Müller, que trabajaban en los laboratorios de IBM en Zurich, encontraron un compuesto de BaLaCuO cuyo T_c era de unos 30K [1, Pág. 1-4]. Con posterioridad aparecieron numerosos compuestos (siempre con óxidos de cobre) con T_c aún más altas. Así tenemos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123) con $T_c=92\text{K}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124) con $T_c=80\text{K}$ y se ha llegado hasta $T_c=125\text{K}$ (TlBaCaCuO). Desde entonces, a estos últimos se les llama superconductores de alta temperatura crítica (SAT).

Para poder estudiar el comportamiento superconductor en los cerámicos se emplean generalmente cerámicos superconductores que contienen oxido de cobre [2]. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de trabajos que se encuentran en la literatura (en relación a los sistemas SAT), aun no se puede explicar hasta el día de hoy la razón del comportamiento superconductor [1,3]. Las tendencias apuntan a una combinación de diversos mecanismos como la teoría de J. Bardenn, L. Cooper y R. Schrieffer (Teoría BCS), fluctuación de espines, acoplamiento fuerte, entre otros (para mayores detalles mire [1, Pág. 43-50]). Se puede decir que, en resumen, hay dos tendencias principales: la primera refiere a los mecanismos que generan estados de orbitales s (modificaciones de la teoría BCS basada en la mediación de fonones) como los predominantes; mientras que la segunda refiere a mecanismos que generan estados de orbitales d , donde la teoría dominante sería el modelo de ondas de spin.

La razón del presente trabajo de tesis es analizar los cerámicos Y123 y Y124 en el estado fundamental ($T=0K$), paramagnético con el programa TB-LMTO-ASA [4]. Ambos sistemas ya han sido ampliamente analizados tanto experimental [3,5] como teóricamente [6,7]. Sin embargo, dicho análisis no ha dado total claridad sobre el mecanismo superconductor. Específicamente, se presentan cálculos de las bandas de energía $\epsilon(\mathbf{k})$, densidad de estados (“*Density of State*”, DOS) $N(\epsilon)$, densidad de carga $n(\mathbf{r})$, la función de localización electrónica (“*Electron Localization Function*”, ELF)[8] y la energía total. Adicionalmente se ha calculado la transferencia de carga entre los diferentes orbitales sobrelapados; cálculo que no se ha encontrado en la literatura. En forma complementaria, se emplea el paquete “*Augmented Spherical Wave*” (ASW)[9], con el cual se calcula “*Crystal Orbital Overlap Population*” (COOP) [10,11] y “*Crystal Orbital Hamilton Population*” (COHP)[10,11] (ver sección 3.2.1.), que son las cantidades y energías de los estados híbridos bonding-antibonding. Es decir, en resumen, se analiza y se describe las diferencias en la estructura electrónica de ambos sistemas en el estado fundamental, las cuales podrían ser responsables de la diferencia de 12K en la temperatura crítica. De éste modo se intenta obtener información sobre el mecanismo de interacción y las condiciones que llevan a estos sistemas a un estado superconductor.

Este trabajo de tesis presenta 4 capítulos. En el primer capítulo hacemos una reseña de la base TB-LMTO-ASA, de las características de los cerámicos superconductores Y124 e Y123 y por ultimo las teorías más conocidas que tratan de explicar la superconductividad en los cerámicos. Luego en el capítulo 2, se describe el cálculo de la estructura electrónica, parámetros utilizados y se comparan los resultados con trabajos previos. En el capítulo 3 se presentan los resultados de la banda de energía y la DOS de los átomos que intervienen en el plano superconductor; distribuciones de carga a lo largo del eje c , las densidades de carga parciales y relativas entre diferentes orbitales atómicos, para obtener un análisis de la transferencia de carga bonding-antibonding, además damos los resultados de la COOP y COHP de los estados híbridos. Por último, en el capítulo 4 presentamos las conclusiones, donde se resaltarán los resultados más importantes de este trabajo de tesis. En los apéndices se presenta un conjunto de información adicional que ayudará a comprender, en mayor detalle, el trabajo que se ha realizado.

Capítulo 1.

Aspectos Teóricos

1.1. Métodos para resolver la ecuación de Schrödinger de electrones en sólidos

Los modernos métodos de cálculo de la estructura electrónica de sólidos cristalinos, usan la Teoría de la Densidad Funcional (“*Density Functional Theory*”, DFT) [12] que permite describir y resolver el sistema de muchos electrones e iones, por medio de una ecuación de Schrödinger efectivo de un electrón moviéndose en el conjunto de los otros electrones y núcleos. Para resolver esta ecuación de Schrödinger de una partícula, se debe expresar las funciones de onda desconocidas por medio de una base conocida, volviéndose un problema matricial de valores y vectores propios, para el cual existen muchas técnicas matemáticas que llevan a algoritmos fácilmente computables.

Existen muchas bases en los cuales se puede desarrollar las funciones de onda desconocidas. La más conocida es la base de ondas planas. Lamentablemente para un cálculo real de las funciones desconocidas se requiere de 10^4 - 10^5 funciones de base y el problema matricial se vuelve aún irresoluble. El problema de encontrar una base adecuada resulta difícil porque el potencial de interacción electrón-ión es muy profundo en la cercanía de los núcleos y muy plana en la región entre los núcleos. Esto significa que debe buscarse una base que muestre ambos comportamientos.

Los primeros intentos en los años 1930 usaban las ondas planas ortogonalizadas [13] que después llevaron a la teoría de los pseudopotenciales [14]. En éste caso, las ondas planas son ortogonalizadas respecto a las funciones de onda de los estados de coraza. Esto lleva a pequeñas oscilaciones de la función de onda en la región de coraza y por lo tanto a una rápida convergencia de la función de onda en todo el sólido. Sin embargo el método lleva aún a un problema matricial regularmente grande.

En los años 1960, Slater inventó la base de las ondas planas aumentadas (“*Augmented Planes Waves*”, APW) [15], en la cual se asume un potencial electrón-ión, esférico alrededor de los núcleos y plano entre las esferas. Un potencial así tiene el nombre de potencial “*Muffin Tin*” (MT). La solución de la ecuación de Schrödinger en estas esferas Muffin Tin se encuentra en forma exacta a causa del potencial esférico y en la región entre las esferas las soluciones son ondas planas, debido a que el potencial es constante. En las superficies de las esferas se conecta la solución esférica continuamente con la solución de las ondas planas, aumentando la solución en las esferas con la solución de la región entre las esferas (“*augmentation*”) y se obtiene así una base que toma en cuenta la forma del potencial cerca y lejos de los iones. Las funciones de onda desconocidas de todo el sólido están desarrolladas en esta base y lleva a un problema del valor propio con una pequeña matriz del Hamiltoniano. La desventaja es que las funciones de base dependen de la energía de los electrones y esto lleva a resolver un problema del valor propio no lineal y muy complejo, ya que todos los elementos de la matriz del Hamiltoniano dependen de la energía.

En 1975 Andersen introdujo una linealización de la base “*Muffin Tin Orbital*” (MTO) con respecto a la energía, los orbitales lineales “*Muffin Tin*” (“*Linear Muffin Tin Orbitals*”, LMTO) [16]. El uso de la MTO junto con la linealización produce una base físicamente clara y numéricamente efectiva. En seguida se formula la ecuación de Schrödinger efectiva de un electrón de un sólido a partir de la teoría de la densidad funcional y se indica las fórmulas más importantes en el desarrollo de la posible solución de las funciones de onda.

1.1.1. El formalismo de la densidad funcional

El formalismo de la densidad funcional es una teoría que en principio permite mapear la ecuación de Schrödinger de muchas partículas reales hacia una ecuación de Schrödinger efectiva de una partícula en forma exacta. Para este fin vale el teorema de Hohenberg-Kohn [12]:

- La energía del estado fundamental de un sistema de muchas partículas en presencia de un potencial externo es una funcional unívoca $E[n]$ de la densidad $n(\mathbf{r})$ y $E[n]$ se vuelve mínimo para el valor de la densidad $n(\mathbf{r})$ correspondiente al estado fundamental.

Sea:

$$E[n] = \langle T \rangle + \int d^3\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') V_{ext}(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r}' \int d^3\mathbf{r}'' \frac{e^2 n(\mathbf{r}') n(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (1)$$

la energía del sistema de partículas interactuantes, donde $\langle T \rangle$ es el valor esperado de la energía cinética, el segundo término es la energía del electrón en un potencial externo, por ejemplo el potencial del núcleo, el tercer término es la energía de Hartree que describe la interacción clásica electrón-electrón y el último término es la energía que contiene todos los efectos cuánticos de intercambio y correlación (“*exchange-correlation*”, xc) y sea:

$$E[n] = \langle T \rangle + \int d^3 \mathbf{r}' n(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \quad (2)$$

la energía de un sistema de partículas independientes en un potencial $V(\mathbf{r})$ con la misma densidad $n(\mathbf{r})$ (sistema de referencia). Entonces vale según Hohenberg-Kohn:

$$\frac{\delta E'}{\delta n(\mathbf{r}')} = \frac{\delta E}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3)$$

El resultado de esta comparación junto con la aplicación del teorema de Bloch, se resume en las siguientes relaciones:

- Para el sistema de referencia de partículas independientes vale la ecuación de Schrödinger de una partícula, la ecuación de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_{jk\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{jk\sigma} \psi_{jk\sigma}(\mathbf{r}) \quad (4)$$

con el potencial efectivo:

$$V(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3 \mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + V_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (5)$$

donde el potencial de xc y la densidad de carga están dados por:

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad ; \quad n(\mathbf{r}) = \sum_{jk\sigma}^{occ} |\psi_{jk\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (6)$$

Las funciones de onda de una partícula $\psi_{jk\sigma}(\mathbf{r})$ son las funciones propias que para un cristal son funciones de Bloch, es decir funciones que obedecen el teorema de Bloch, indicados por los números cuánticos \mathbf{k} que toma los valores dentro de la primera zona de Brillouin, σ indica el espín del electrón y j es el índice de la banda. Para encontrar el potencial de intercambio y

correlación V_{xc} debe realizarse la derivada varicional de la función $E_{xc}[n]$ cuya forma general es desconocida y es aquí donde se ha propuesto diferentes aproximaciones útiles. Finalmente notamos que la densidad de electrones $n(\mathbf{r})$ esta dada en la ecuación (6) por medio de la suma de las funciones propias sobre los estados ocupados (*occ*), que para el estado fundamental son los estados de menor energía. Notamos además que la ecuación (4) debe resolverse autoconsistentemente, ya que el potencial $V(\mathbf{r})$ depende por medio de la densidad $n(\mathbf{r})$ de las soluciones $\psi_{j\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})$ según la relación (6).

Una primera y la más importante aproximación para $E_{xc}[n]$ es la aproximación de la densidad local (“*Local Density Aproximation*”, LDA) [17]:

$$E_{xc}[n] \approx \int d^3\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}')) \quad (7)$$

Para obtener una primera aproximación para la densidad de energía ϵ_{xc} se usa el resultado de la aproximación de Hartree-Fock para el gas homogéneo de electrones con interacción [18], pero sin potencial externo, que tiene la siguiente solución exacta para la densidad de energía de intercambio:

$$\epsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 n_0)^{1/3}; \quad n_0 = \frac{N}{V} \quad (8)$$

donde V es el volumen del sistema y N el numero de electrones. Esta forma permite una primera aproximación para ϵ_{xc} , haciendo la densidad electrónica n inhomogéneo:

$$\epsilon_x(n(\mathbf{r})) = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{1/3} \quad (9)$$

una mejor aproximación se plantea de la forma:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (10)$$

donde ϵ_c se encuentra con métodos teóricos mas avanzados. Para la determinación de la energía total E con fórmula (1) necesitamos todavía una relación calculable para $\langle T \rangle$. Vale:

$$\sum_{j\mathbf{k}\sigma}^{occ} \left\langle \psi_{j\mathbf{k}\sigma} \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right| \psi_{j\mathbf{k}\sigma} \right\rangle = \langle \hat{T} \rangle + \int d^3\mathbf{r} V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) = \sum_{j\mathbf{k}\sigma}^{occ} \epsilon_{j\mathbf{k}\sigma} \int d^3\mathbf{r} |\psi_{j\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})|^2 = \sum_{j\mathbf{k}\sigma}^{occ} \epsilon_{j\mathbf{k}\sigma} \quad (11)$$

Resolviendo esta ecuación para $\langle \hat{T} \rangle$ y sustituyendo en la energía total (1) resulta:

$$E = \sum_{jk\sigma}^{occ} \epsilon_{jk\sigma} - \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{e^2 n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) [\epsilon_{xc}(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r})] \quad (12)$$

con las fórmulas (4) a (6) obtenemos las funciones y energías propias $\psi_{jk\sigma}(\mathbf{r})$ y $\epsilon_{jk\sigma}$; la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ y la energía total E .

Un dato importante que no hemos discutido es la densidad de estados que representa la cantidad de estados que puede tomar el electrón por unidad de energía y que esta definida por:

$$N(\epsilon) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \sum_j \int_{BZ} d^3\mathbf{k} \delta(\epsilon - \epsilon_{jk\sigma}) \quad (13)$$

donde Ω es el volumen de la celda cristalina y la integral se realiza sobre la primera zona de Brillouin.

1.1.2. Solución de la ecuación de Schrödinger efectiva de una partícula en la base LMTO

De la ecuación de Schrödinger (4):

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \epsilon_{\mathbf{k}\sigma} \psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) \quad (14)$$

se resuelve convenientemente en una base, es decir por medio de un conjunto de funciones con las cuales se puede representar todas las funciones conocidas o desconocidas de la ecuación de Schrödinger. Como la base que usaremos mas tarde en el cálculo LMTO es una base lineal en energía del tipo “*tight binding*”, (TB)[19]; formularemos aquí la ecuación de Schrödinger en esta base. La base TB fue inicialmente formulada a partir de orbitales atómicos (“*Linear Combination of Atomic Orbitals*”, LCAO [19]), donde las funciones de base son orbitales atómicos centradas en las posiciones de los átomos. Si se sustituye las funciones LCAO por los LMTO, se obtiene también una descripción TB, como veremos mas adelante. Sean las funciones $\chi_{l\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v - \mathbf{s})$ una base centrada en los átomos, donde l es la combinación de los números cuánticos que caracterizan el orbital χ , \mathbf{R}_v son los vectores de la red de Bravais y \mathbf{s} los vectores de base de la celda. Con esta clase de funciones formulamos las funciones de Bloch:

$$\chi_{l\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_v e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_v} \chi_{l\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_v - \mathbf{s}) \quad (15)$$

y estas funciones de base obedecen el teorema de Bloch. Las funciones de onda desconocidas $\psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})$ las representamos en esta base:

$$\psi_{\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_l a_{l\sigma}(\mathbf{k}) \chi_{l\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) \quad (16)$$

sustituyendo este planteo en la ecuación de Schrödinger, resulta el problema de valor propio:

$$\sum_l (\langle l' | H | l \rangle - \epsilon_{\mathbf{k}\sigma} \langle l' | l \rangle) a_{l\sigma}(\mathbf{k}) = 0 \quad (17)$$

con la matriz del Hamiltoniano:

$$\langle l' | H | l \rangle = H_{l'l} \equiv \int d^3\mathbf{r} \chi_{l'\mathbf{k}\sigma}^*(\mathbf{r}) H \chi_{l\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) \quad (18)$$

y el Hamiltoniano en representación espacial:

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (19)$$

El elemento $\langle l' | l \rangle$ es la matriz de solapamiento (Overlap):

$$\langle l' | l \rangle = O_{l'l} \equiv \int d^3\mathbf{r} \chi_{l'\mathbf{k}\sigma}^*(\mathbf{r}) \chi_{l\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) \quad (20)$$

Resolviendo el problema del valor propio se obtiene los valores propios $\epsilon_{j\mathbf{k}\sigma}$ y los coeficientes de las funciones propias $a_{j\sigma}(\mathbf{k})$, donde el índice j indica la solución j del problema del valor propio que corresponde a la banda j en la banda de energía $\epsilon_{j\mathbf{k}\sigma}$ y a la función propia $\psi_{j\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})$. La base TB es generalmente no ortogonal, es decir $O_{l'l} \neq \delta_{l'l}$.

Sustituyendo las funciones de base (15) en las integrales para las matrices del Hamiltoniano (18) y Overlap (20), se nota que aparecen integrales del tipo:

$$\int d^3\mathbf{r} \chi_{l'\sigma}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\nu - \mathbf{s}) \chi_{l\sigma}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu - \mathbf{s}') \quad (21)$$

que son integrales de multicentros y difíciles de calcular. Es conveniente entonces de encontrar una expansión de las funciones de base χ centradas en \mathbf{R} con respecto a otro centro \mathbf{R}' :

$$\chi_{l\sigma}(\mathbf{r} + \mathbf{R}') = \sum_l S_{l'l}(\mathbf{R}', \mathbf{R}) \chi_{l\sigma}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (22)$$

Estas expansiones existen por ejemplo para funciones esféricas de Bessel, Neumann y Hankel que son precisamente las funciones que se requieren para el proceso de aumentación de las soluciones de la ecuación de Schrödinger en las esferas del potencial Muffin Tin. Las constantes $S_{l'l}(\mathbf{R}', \mathbf{R})$ se denominan constantes de estructura y como se nota, dependen únicamente de las posiciones de los átomos.

Con estos implementos estamos listos para formular la base LMTO sin discutir los detalles. Como potencial que actúa sobre los electrones se usa el potencial MT (Ec. 23) que asume simetría esférica del potencial en las esferas alrededor de cada núcleo o ión (esferas MT) y el potencial constante (“*Muffin Tin Zero*”, MTZ) en la región entre las esferas *Muffin Tin*:

$$V_{MT}(\mathbf{r}) = \begin{cases} V(\mathbf{r}), & r < S_{MT} \\ V_{MTZ}, & r \geq S_{MT} \end{cases} \quad (23)$$

Esto significa que el potencial esta simetrizada en las esferas. En la superficie y fuera de las esferas, esta sustituido por un valor constante. Con este potencial se resuelve la ecuación (5) en las esferas en función de la energía ϵ (no para los valores propios de energía). Estas soluciones son las ondas parciales dependientes de la energía ϵ . En la región entre las esferas las soluciones son claramente ondas planas y el método de aumentar las ondas parciales con las ondas planas es el método linealización de las ondas planas aumentadas (“*Linear Augmented Plane Waves*”, LAPW [16]). Pero Andersen usa para la región plana las soluciones de la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 \chi_L(\mathbf{r}) = 0 \quad (24)$$

cuyas soluciones son sencillos y convergen rápidamente para grandes números cuánticos del momento angular. Estas funciones se llaman funciones envolventes (“*Envelope Functions*”)[20]. La aumentación consta en añadir las funciones envolventes a la solución en las esferas, es decir usar las funciones envolventes en todo el espacio y las ondas parciales adicionalmente en las esferas. Las ondas parciales aumentadas por las funciones envolventes se llaman los orbitales Muffin-Tin (MTO). Los MTOs dependen de la energía, a causa de las ondas parciales y Andersen introdujo una linealización de los MTOs respecto a la energía alrededor de centros de bandas E_l , dependiente del número cuántico del momento angular l y esto define los LMTO. Pero las soluciones en la región entre las esferas MT dificultan la solución del problema del valor propio. Es posible aumentar el tamaño de las esferas tal que llenan todo el volumen del

sólido. Estas son las esferas Wigner-Seitz para sistemas de una sola componente. Para sistemas con más de una clase de átomos o de esferas se le denominan esferas atómicas de Wigner-Seitz o simplemente esferas atómicas. Entonces, la suma de las esferas atómicas por celda tienen un volumen igual al volumen de la celda, es decir llenan el volumen total del sólido. Esto lleva a un ligero solapamiento de las esferas que no debe sobrepasar ciertos límites, para producir un error suficientemente pequeño en las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Los detalles técnicos están dados en el manual del método LMTO [21].

Este simple esquema de aumentar el tamaño de las esferas tal que llena el volumen, funciona para estructuras densamente empaçadas con 8-12 próximos vecinos. En el caso de estructuras abiertas se introduce esferas intersticiales que no tienen carga positiva, sino la carga negativa de las colas de carga fuera de las esferas atómicas. Si se asume una distribución homogénea de la carga en las esferas intersticiales, se puede usar también un potencial con simetría esférica en estas esferas y aumentarlas con las soluciones de la ecuación de Laplace, igual como en las esferas atómicas. Este método se llama LMTO-ASA, donde ASA significa "Aproximación de Esferas Atómicas" (*Atomic Sphere Approximation*), ASA, [22]).

El conjunto de las funciones envolventes no es necesariamente unívoco. Las soluciones de la ecuación de la Laplace son funciones completas o suficientemente completas si se usa solamente las primeras componentes para los números cuánticos $l \leq 2$ o $l \leq 3$ para elementos que contienen estados f . Esto significa que si se encuentra una transformación lineal de ésta base envolvente, tal que la nueva base es de más corto alcance, se podría construir una base TB. Andersen logró esta transformación y obtuvo una base envolvente que converge rápidamente a cero para distancias más grandes que los segundos vecinos alrededor de los átomos. Ésta es la base TB-LMTO-ASA. La forma final de la base es compleja y contiene muchos términos, igual como las matrices del Hamiltoniano y Overlap y no lo formulamos aquí. Solamente vale decir que la base y las matrices factorizan en constantes de estructuras del tipo (22) y parámetros potenciales. Las constantes de estructura dependen únicamente de las posiciones de los centros de las esferas en la celda y en la base TB-LMTO-ASA son calculados una sola vez. Los parámetros potenciales dependen del empalme de las ondas parciales con las funciones envolvente en la superficie de las esferas y cambian en cada iteración del proceso de autoconsistencia. El grupo de Andersen ha desarrollado un paquete computacional del método TB-LMTO-ASA que se describe en el apéndice A.

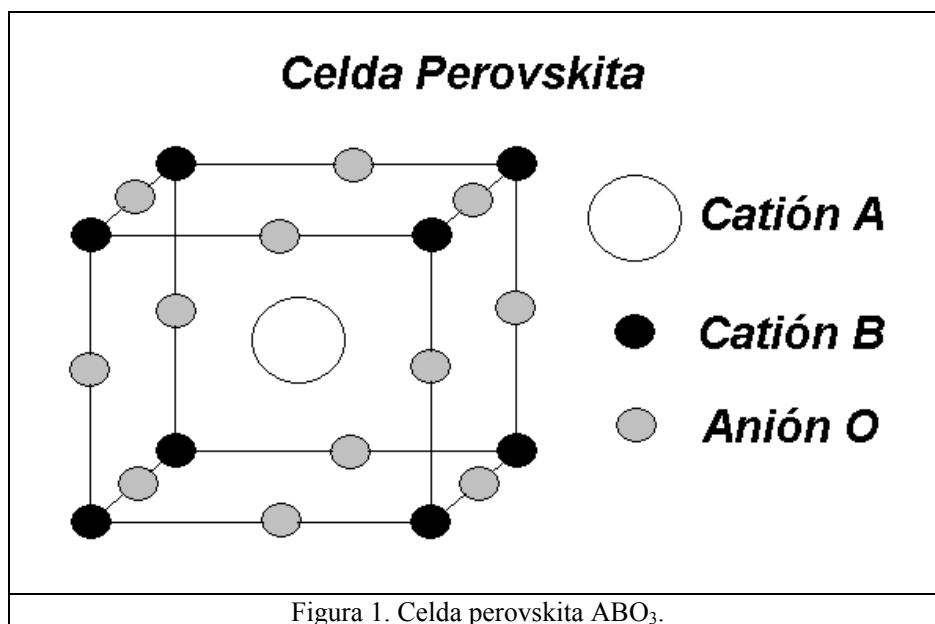
1.2. Cerámicos Superconductores

Una de las propiedades más destacables de los superconductores basados en óxidos de cobre es que tanto sus propiedades en el estado normal como las que corresponden al estado

superconductor muestran una gran anisotropía de sus propiedades físicas. Esa anisotropía refleja aquella que se evidencia más en la estructura de capas. Datos experimentales indican que la conductividad eléctrica es mucho mayor en la dirección de los planos de CuO_2 (dirección **ab**) que en la dirección perpendicular a ellos (dirección **c**) [23].

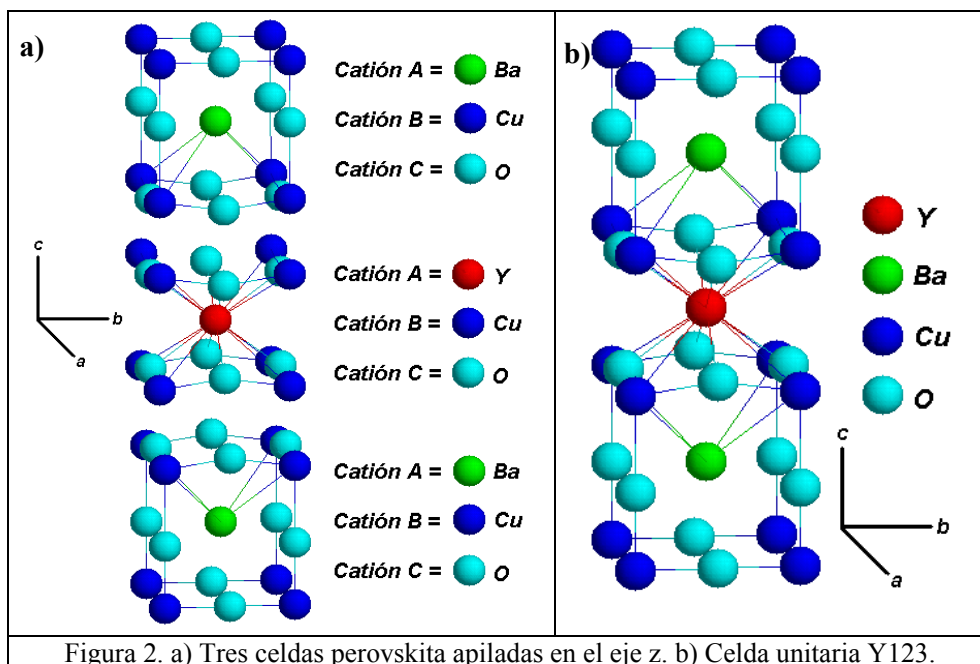
1.2.1. Estructura Perovskita

Todos los nuevos superconductores a base de Cobre, pertenecen a la familia de las perovskitas [1, Pág. 72-83], estos están formados por cristales constituidos por el apilamiento en todas las direcciones del espacio, así el Y123 e Y124 están basados en la estructura perovskita, de modo que iniciaremos por describir esta estructura. El nombre perovskita es un nombre para una familia de estructuras cuya clase genérica esta representada por una celda unitaria del tipo ABO_3 , como se muestra en la figura (1). La llamada celda unitaria de la perovskita tipo A (con el átomo A en el centro de la celda) esta coordinado por 8 átomos B, en los vértices del cubo y por 12 átomos O en la mitad de las aristas.



1.2.2. El cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123)

Esta estructura es un apilamiento de celdas perovskita triple del tipo ABO_3 con deficiencia de átomos de oxígeno. La estructura cristalina del sistema Y123 es una estructura ortorrómbica, como puede observarse en la figura (2a), si la analizamos en términos de una estructura triple perovskita ABO_3 , tenemos que las posiciones A están ocupadas por los cationes mas grandes Ba (centros de las secciones superior e inferior) e Y (centro de la sección media), las posiciones B ocupadas por los cationes de Cu, y las posiciones O por los aniones de oxígeno.



En la estructura del sistema Y123 el átomo de Y está coordinado por 8 átomos de O y los átomos de Ba por 10 átomos de O (ver Figura 2b). Las vacantes de oxígeno (en el plano de Y) crean planos de CuO_2 , responsables de las propiedades superconductoras de los SAT y cadenas de átomos de CuO , enlazados que corren a través de la estructura en la dirección de **b**. Los demás átomos contribuyen al balance de carga y a la estabilidad de la estructura [24, G], existiendo 68 electrones de valencia distribuidos en toda la celda Y123 (Tabla 1), estando la mayor cantidad de carga en el plano superconductor CuO_2 .

<i>S</i>	<i>Z</i>	e_v^-	#	Total e_v^-
Y	39	3	1	3
Ba	56	2	2	4
Cu	29	11	3	33
O	8	4	7	28
			13	68

Tabla 1. Cantidad de electrones de valencia en Y123 [F, H].

Una característica prominente para los SAT es la existencia de una fuerte hibridación entre los niveles $3d$ del átomo de Cu y $2p$ del átomo de O [6]. Los estados electrónicos, cerca de la energía de Fermi están formados por orbitales $\text{Cu-}3d$ y $\text{O-}2p$, los cuales dan lugar a bandas híbridas con un carácter marcadamente cuasibidimensional. El carácter bidimensional de los electrones de conducción se refleja en parte en la extrema anisotropía de las propiedades físicas. La resistividad en la dirección **c** con respecto a **a** por ejemplo, llega a ser ~ 105 veces mayor.

Aunque el entendimiento microscópico no es todavía completo, parece existir consenso respecto a las causas del antiferromagnetismo ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$) y de la transición metal-aislante. Tales efectos estarían relacionados con una fuerte correlación electrónica, cerca de la energía de Fermi: la banda híbrida semillena $\text{Cu-}3d\text{-O-}2p$ se desdobla por efectos de correlación en dos bandas llenas (bandas d y p) y una banda d desocupada, dando lugar al comportamiento aislante.

1.2.3. El cerámico $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (Y124)

Existen reportes de Y123 con defecto de estructura, dando la composición Y124 [25]. El parámetro de red de la celda unitaria es de 27.2 \AA , la cual es un poco mas del doble del Y123. La expansión del parámetro en c , resulta de la inserción de una capa adicional de la cadena de CuO entre los planos sucesivos de BaO de la red original de Y123. Esta nueva fase consiste en 2 celdas de Y123, donde una de estas celdas es desplazado por $\frac{1}{2} \mathbf{b}$ del parámetro de red (Fig. 3) [26].

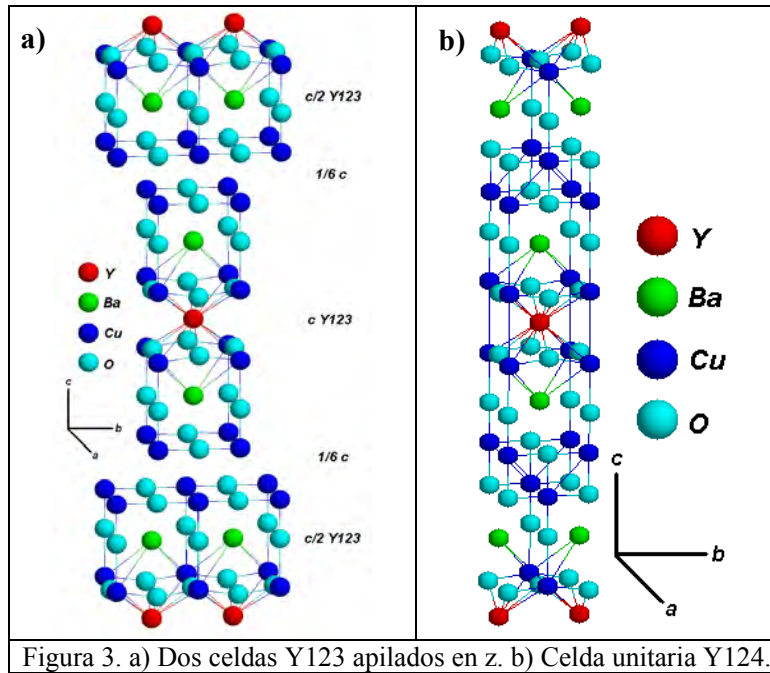


Figura 3. a) Dos celdas Y123 apilados en z. b) Celda unitaria Y124.

La T_c de Y124 es de 80K, la cual es 12K menor que el sistema Y123. Esta celda contiene 166 electrones de valencia distribuidos en la estructura Y124.

S	Z	e_v^-	#	Total e_v^-
Y	39	3	2	6
Ba	56	2	4	8
Cu	29	11	8	88
O	8	4	16	64
			30	166

Tabla 2. Cantidad de electrones de valencia en Y124 [F, H].

1.3. Modelos de los superconductores

Desde el descubrimiento de la superconductividad los científicos han intentado explicar el funcionamiento de los superconductores, pues la elaboración de una teoría que desvele los misterios del fenómeno de la superconductividad, podría permitirles desarrollar nuevos y mejores superconductores y aprender más sobre su comportamiento. Aún no existe una explicación ampliamente aceptada de por qué se produce superconductividad a alta temperatura. Para las antiguas generaciones de superconductores con temperaturas críticas próximas al Cero Absoluto, basta la teoría BCS. Sin embargo, es preciso encontrar una nueva teoría para los nuevos materiales que tenga en cuenta su importante actividad atómica, puesto que existen superconductores con temperaturas críticas aún más altas que están en fase de experimentación. Sin embargo existen las siguientes teorías:

1.3.1. Teoría BCS

En 1957 J. Bardenn, L. Cooper y R Schrieffer propusieron una teoría microscópica de la superconductividad, que usualmente es referida como la teoría BCS [1, Pág. 43-47; 3]. La base de la teoría es la interacción de un gas de electrones de conducción con las ondas elásticas de la red cristalina. Lo esencial de esta teoría cuántica es la formación de pares de electrones en un estado especial en el que existe una interacción atractiva entre cargas del mismo signo. Ordinariamente los electrones se repelen unos a otros debido a la fuerza de Coulomb, pero en el caso especial de un material superconductor debajo del T_c existe una atracción neta entre dos electrones que forman el llamado par de Cooper. Se puede pensar que el primer electrón polariza su entorno, es decir, atrae a la red de iones cargados positivamente, el cual atrae a otro electrón de momento opuesto. Esta idea parece equivocada, pero podría comprenderse si se considera que los electrones se agrupan en pares debido a la interacción con la red cristalina que es ligeramente flexible y vibra con modos cuantificados denominados fonones (partículas asociadas a las vibraciones de la red cristalina). Los dos electrones de los pares de Cooper tienen momentos y espines opuestos y se mueven manteniendo su separación y sorteando así los obstáculos representados por los nudos de la red.

Como resultado de tal interacción atractiva, el estado condensado de pares electrónicos de conducción altamente correlacionados es formado debajo del T_c . El par de electrones deja una estela al moverse a través de la red cristalina. Esta estela es aprovechada por los pares siguientes como camino a través de la red cristalina, una vez que este estado colectivo altamente coordinado de superelectrones coherentes están en movimiento, fluyen sin disipación evitando colisiones con otras partículas e impurezas de la red, lo que obstaculizaría el flujo y generaría resistencia eléctrica (como ocurre con los conductores normales). Todos los pares de Cooper se

mueven en un modo coherente, de modo que una perturbación local tal como una impureza, no puede dispersar un par.

La teoría BCS supone que la actividad de los átomos en la estructura cristalina del superconductor es muy reducida, cuando explica como los electrones pueden fluir a través de la red sin interferir con otras partículas. A medida que sube la temperatura del material superconductor, aumentan las vibraciones de los átomos, que se traducen en vibraciones cada vez mayores de toda la red cristalina. Esta vibración excesiva provoca la ruptura del par de electrones, interrumpiéndose la estela del fonón, y causando la pérdida de la superconductividad. La magnitud de las vibraciones de la red esta relacionada directamente con la temperatura.

Debido a que los nuevos superconductores tienen temperaturas críticas bastante superiores a aquellos calculados con la teoría BCS, no se explica por que se produce superconductividad en estos nuevos materiales. Las temperaturas críticas son demasiado altas para poder suponer vibraciones reducidas, como ocurre en los antiguos superconductores. Aun así, la mayor parte de los teóricos creen que los electrones en los superconductores de alta temperatura fluyen emparejados. Esta teoría provee aun la base para nuestro presente entendimiento de la superconductividad en materiales superconductores convencionales.

1.3.2. Modelos de los superconductores cerámicos

La argumentación anterior no pretende, sin embargo, dar la impresión de que cada resultado obtenido con los SAT tendría su explicación en la teoría BCS aún teniendo en cuenta que ciertos experimentos relevantes, como los realizados con espectroscopía de fotoelectrones, la dispersión de Andreev, etc., han sido explicados satisfactoriamente con la teoría BCS. A este respecto vale la pena mencionar que dos preguntas claves permanecen aún sin respuesta luego de casi quince años de investigación en el campo: ¿cuál es el mecanismo de apareamiento y cuál la simetría del parámetro de orden?

Las nuevas tendencias apuntan a que posiblemente una combinación de diversos mecanismos [1 Pág. 47-50; 3](electrón-fonón, excitones, polarones, plasmones, fluctuaciones de spin, etc.) podría llevar a la solución. Sin embargo todavía no se han ideado experimentos que permitan determinar los mecanismos de apareamiento o al menos no hay consenso con ninguno. En cuanto a la simetría del estado superconductor se ha progresado bastante más. Hasta hoy casi todos los teóricos están en uno de dos campos: un grupo es partidario de los mecanismos que generan estados de onda s ; la mayoría de estas teorías, aunque no todas, tienden a ser modificaciones de la teoría BCS basada en la mediación de fonones; otros teóricos creen en

mecanismos que generan estados de onda d , en donde la teoría dominante quizá sea el modelo de ondas de spin.

A pesar de que la determinación de la simetría no establece por si misma el mecanismo, sin embargo su identificación sí permitirá a los físicos teóricos depurar sus modelos. Por ejemplo, si se demuestra inequívocamente que el estado superconductor no tiene la simetría de onda d , las ondas de spin quedarían descartadas como mecanismo de apareamiento.

El modelo de fluctuaciones de espines se atribuye a los magnones, [1, Pág. 55, 3], que se propagan a través de la red y que crean una especie de camino que los electrones pueden seguir sin sufrir obstáculos.

La atracción consiste en que el campo generado por el atrapamiento virtual de un electrón en un sitio de la red favorece el atrapamiento de otro electrón en el sitio contiguo. El mecanismo es análogo a que un electrón siga una onda de polarización generada por otro.

1.3.3. Otros modelos

Debido a que resulta bastante difícil encontrar una razón que explique el emparejamiento de los electrones en los nuevos superconductores de alta temperatura, las teorías actuales atribuyen el emparejamiento de los electrones a un mecanismo mucho más poderoso que el fonón de la teoría BCS [1, Pág. 51-55]. Dicho mecanismo podría ser por ejemplo el excitón (“*electronic excitation*”), que es un mecanismo de interacción más fuerte que los fonones y puede continuar operando a temperaturas más altas.

Capítulo 2.

Cálculo de las Estructuras Electrónicas *Y123* e *Y124* en el Estado Normal

Siguiendo el diagrama de flujo del apéndice [C1, C2], calculamos para los electrones en el estado fundamental paramagnético las bandas de energía, densidad de estados, densidad de carga, ELF y la energía total para los compuestos *Y123* e *Y124*. En la siguiente sección se explica brevemente el calculo LMTO con los primeros resultados (mas detalle ver apéndice B).

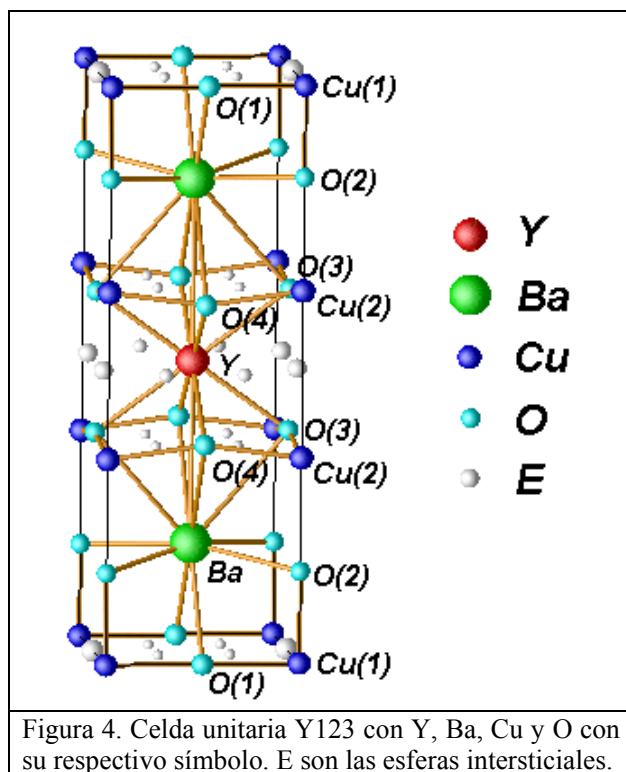
2.1. El sistema *Y123*

El cerámico *Y123* es una estructura abierta en que debe introducirse esferas intersticiales en los espacios vacíos entre los átomos, llenándose únicamente con carga electrónica, resultando una estructura densamente empacada. Esta nueva estructura se logra luego de terminar con el 1er grupo del programa LMTO y que completa la construcción del archivo CTRL (archivo que controla el input y output del programa LMTO, apéndice D). Esta estructura que se crea se visualiza en la figura (4) y como se muestra no solamente tiene los elementos Y, Ba, Cu y O, sino además aparecen las esferas intersticiales E, siendo 17 de estas esferas.

Las posiciones atómicas introducidas en el archivo CTRL para el sistema *Y123* se muestra en el apéndice [D] y que luego de finalizar con la construcción del nuevo archivo CTRL podemos encontrar las características cristalográficas del *Y123* (con más detalle en el archivo LM)[F] que están dadas en la tabla siguiente:

Constante de red	a= 3.8227 Å 7.2238 a.u.
	b= 3.8872 Å 7.3459 a.u.
	c=11.6802 Å 22.0725 a.u.
Sistema	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pmmm

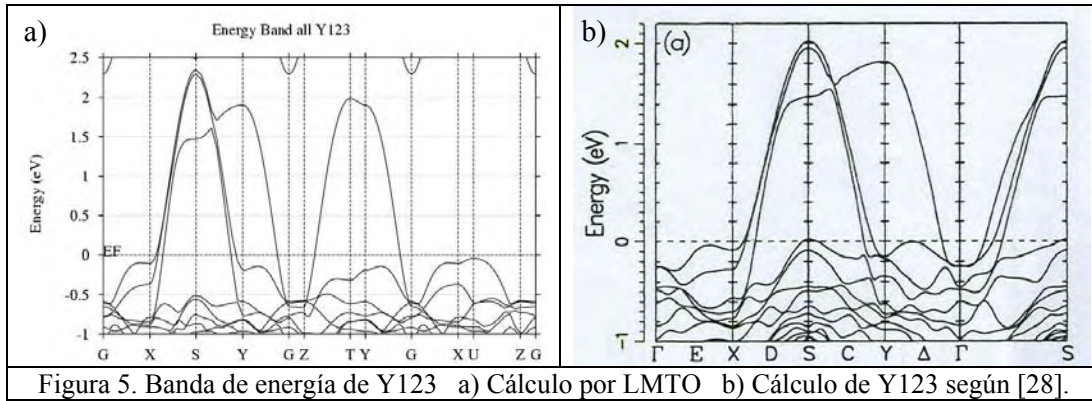
Tabla 3. Datos cristalográficos *Y123* [27,28].



Observamos que existen dos átomos de Cu, donde Cu(1) es el átomo que forma parte de la cadena CuO, mientras que Cu(2) es el átomo que forma el plano superconductor CuO₂ junto con los oxígenos O(3) y O(4) y además identificamos el oxígeno apical O(2) que se encuentra en el plano BaO.

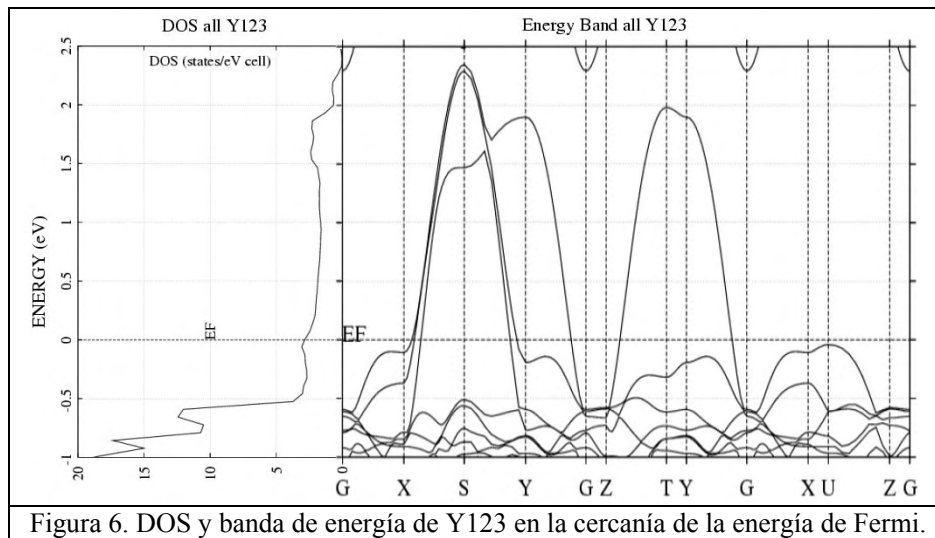
2.1.1. Las bandas de energía

El cálculo de las bandas de energía se realiza para el estado fundamental ($T=0K$) y da como resultado la figura (5a). Se ha comparado con otras referencias (figura 5b) [28] y observamos solamente pequeñas diferencias. Podemos ver que algunas bandas cruzan la energía de Fermi E_F . Esto significa que el sistema es un metal. De antemano podemos decir que la visualización de las bandas de energía es principalmente por comparación con la estructura Y124, ya que no se puede obtener mucha información con respecto al comportamiento superconductor del material a partir de las bandas. Sin embargo se puede decir algo de aquellas bandas que cruzan y/o están cerca de la energía de Fermi. Observamos que la banda que tiene un máximo de energía en el parámetro de simetría S, se encuentra el plano CuO₂. Observamos además que las bandas cercanas a la energía de Fermi en la dirección Γ -X y X-Z, podrían tener importancia en la formación del estado superconductor.



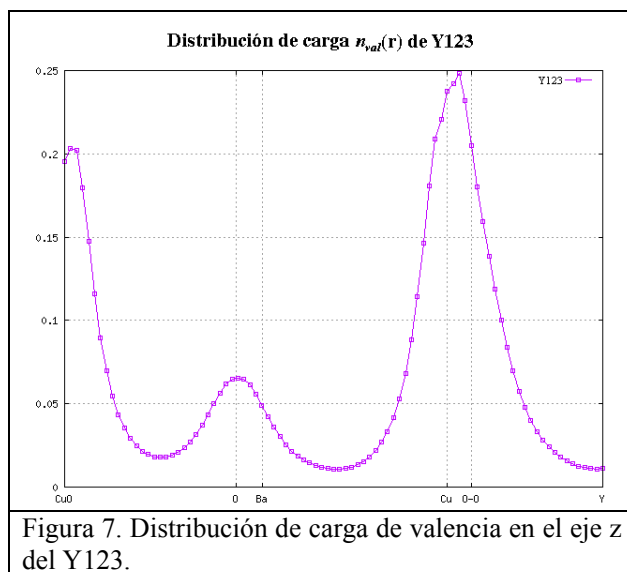
2.1.2. La densidad de estados

Observamos que los máximos en la densidad de estado están muy por debajo de la energía de Fermi (Figura 6), por lo que no son importantes para la discusión del mecanismo de superconductividad. En general notamos que el valor de la DOS es pequeño en la energía de Fermi que es un resultado común en los superconductores cerámicos y en marcada diferencia con los superconductores clásicos. Sin embargo existe un pequeño máximo por debajo y cercano a la energía de Fermi, que podría ser una huella de estos estados que forman los pares de Cooper. El análisis de estos estados indica que son esencialmente los electrones *s* y *d* del plano CuO_2 .

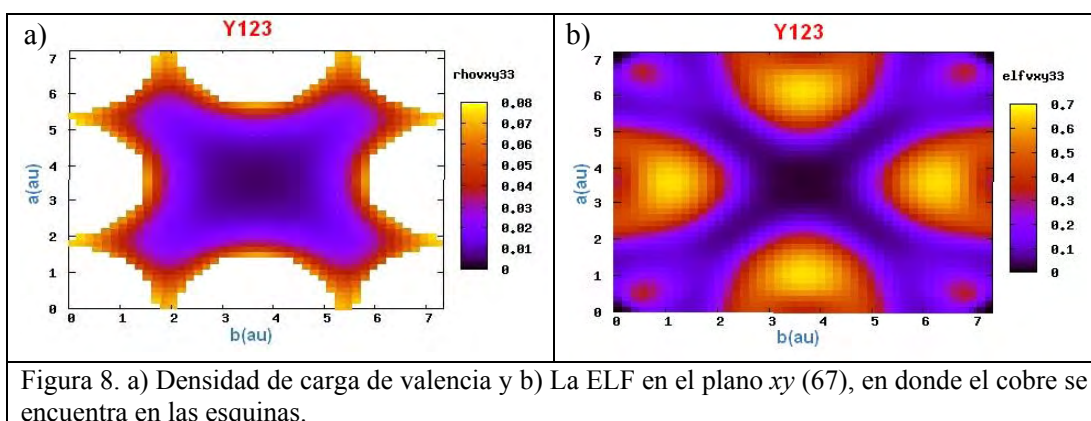


2.1.3. La densidad de carga

Al calcular la densidad de carga, hemos obtenido primero el archivo de la densidad de carga de valencia RHOV. De este conjunto de datos y con la ayuda de programas adicionales [E] al paquete LMTO (como *disz.exe*), se ha calculado la distribución media de la densidad de carga, promediando la carga sobre el plano *xy* para cada valor *z* dado (Figura 7).



Se ha diseñado el programa *densxy.exe* para calcular la densidad de carga de valencia. Para el número de planos totales se usa un mesh de 90 hasta el átomo de Y, tal que coinciden con el plano del centro de las esferas atómicas involucradas en la superconductividad. Visualizamos la densidad de carga de valencia para el caso *xy* del plano 67 (ver Figura 8a) estando en las esquinas los átomos Cu(2) y en el centro de las aristas se observa una ligera influencia de los átomos O(3), O(4). Cuando realizamos la visualización de los planos *yz* y *zx* (Figura 9), podemos observar la densidad de carga de valencia y las posiciones atómicas de los diferentes elementos involucrados en el Y123. Además se visualiza la ELF, en donde observamos que el rango de colores indica que tan localizados (azul) y delocalizados (amarillo) se encuentran los electrones (Figuras 8b, 9b y 9d):



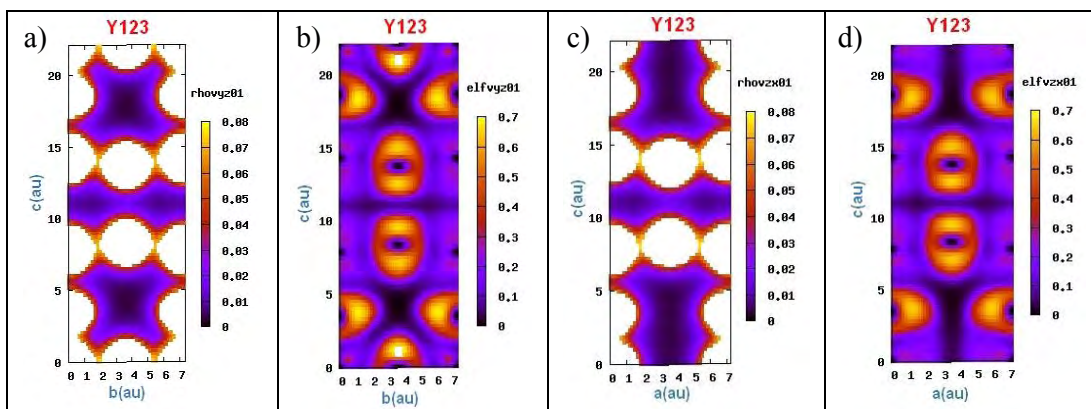


Figura 9. Densidad de carga de valencia en el plano a) yz y c) zx con la ELF b) y d) de Y123.

En las figuras (8,9) observamos que existen espacios en blanco, esto indica una alta densidad de electrones, mientras que las zonas en color indican como aumenta o disminuye la densidad de carga según la tabla que asocia un color a un rango de densidad electrónica.

2.2. El sistema Y124

La construcción de la celda unitaria de Y124 se hace a partir de 2 celdas Y123, una de estas celdas se desplaza por $\frac{1}{2}b$. La unión de estas dos celdas se realiza aumentando $\frac{1}{6}c$ en cada extremo de la celda Y123, quedando una nueva celda con 8 átomos de Cu y 16 átomos de O. Se toma como posición de origen en la dirección z los 2 átomos de Y que se encuentran en la mitad de las aristas de la nueva estructura, recordando que en estructuras periódicas para el origen se puede usar cualquier átomo de la celda.

En la siguiente figura mostramos la estructura Y124. Observamos en esta estructura que el paquete LMTO ha introducido esferas intersticiales E, obteniéndose una estructura densamente empacada. La cantidad de esferas intersticiales es de 64 y sus posiciones son elegidos por simetría. Las posiciones atómicas utilizadas para el sistema Y124 se muestran en el apéndice [D].

Además se observa que el Cu(3) ahora forma la cadena CuO, el Cu(4), O(7) y O(8) forman el plano superconductor CuO₂ y el O(6) que es el oxígeno apical forma el plano BaO. Igualmente después de terminar el cálculo LMTO podemos encontrar en el archivo LM los datos cristalográficos del cerámico Y124 dadas en la tabla 4 (Ver también F).

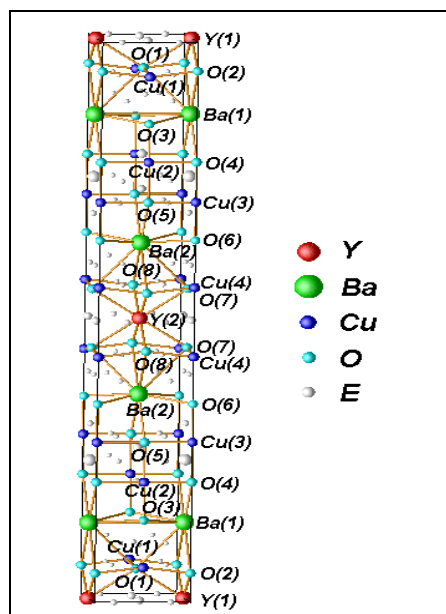


Figura 10. Estructura Y124 con sus elementos. E es la esfera intersticial.

Constante de red	a= 3.8827 Å 7.2238 a.u. b= 3.8872 Å 7.3459 a.u. c=27.2540 Å 51.5025 a.u.
Sistema	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pmmm

Tabla 4. Datos cristalográficos Y124 [27,29].

2.2.1. Las bandas de energía

Las bandas obtenidas son ligeramente diferentes a las del Y123 (ver Figura 11a), siendo la observación en la dirección Γ -X. En esta dirección se observa un ligero alejamiento de bandas a la energía de Fermi, mientras que el máximo valor en el punto de simetría Y es menor que en el Y123. Se observa que en esta estructura existen doble banda, esto debido a que el Y124 es la suma de 2 celdas Y123 no equivalentes. Podemos comparar como el resultado obtenido es similar al grafico de bandas (figura 11b) de otra referencia [5].

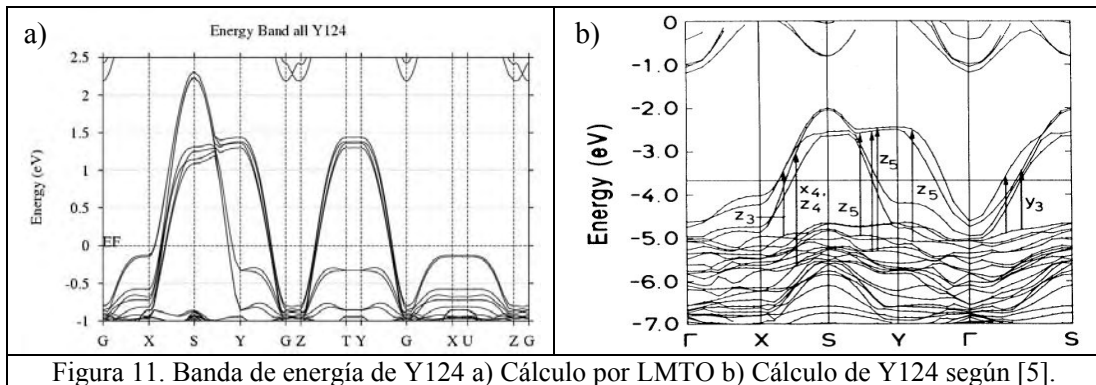


Figura 11. Banda de energía de Y124 a) Cálculo por LMTO b) Cálculo de Y124 según [5].

2.2.2. La densidad de estados

Sabiendo que el Y124 contiene 2 celdas de Y123, observamos que la DOS es aproximadamente el doble que el Y123. Esto se debe al aumento de un poco mas del doble de los electrones de valencia que contiene Y123. No podemos dejar desapercibido el desplazamiento del máximo cercano a la energía de Fermi que se encuentra entre las energías -0.3 y 0. eV. (Figura 12). Esto puede marcar la diferencia entre la temperaturas críticas de los superconductores, siendo para el caso Y124 la $T_c=80K$. No debemos olvidar que la DOS esta dado por electrones por celda en donde la cantidad de electrones de valencia es de 166 en Y124, distribuidos en la celda unitaria.

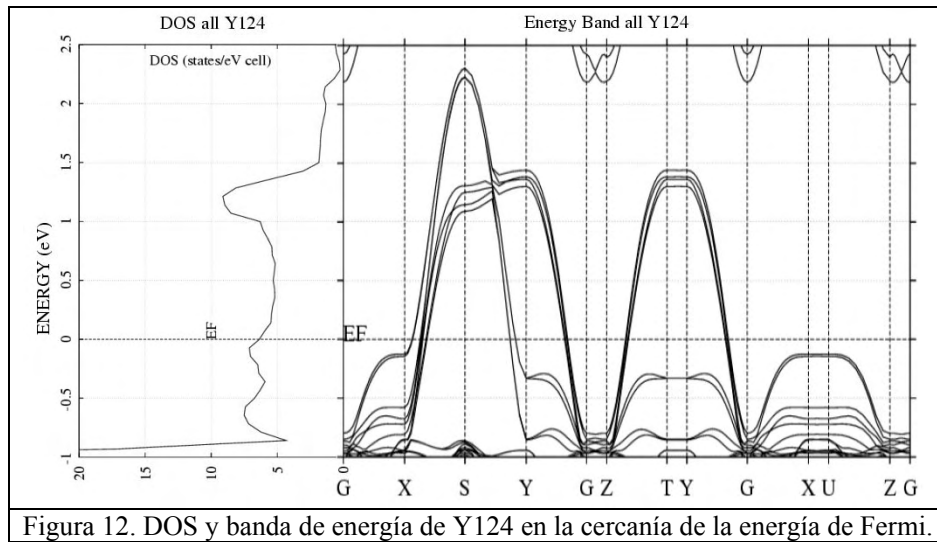


Figura 12. DOS y banda de energía de Y124 en la cercanía de la energía de Fermi.

2.2.3. La densidad de carga

Se realizó el mismo cálculo que en Y123, obteniéndose todos los datos de las densidades de carga. En la siguiente figura se muestra solamente la mitad de la parte que corresponde a una celda Y123, que parte desde el plano de la cadena Cu(3) y O(5) hasta Y(2), Figura 10.

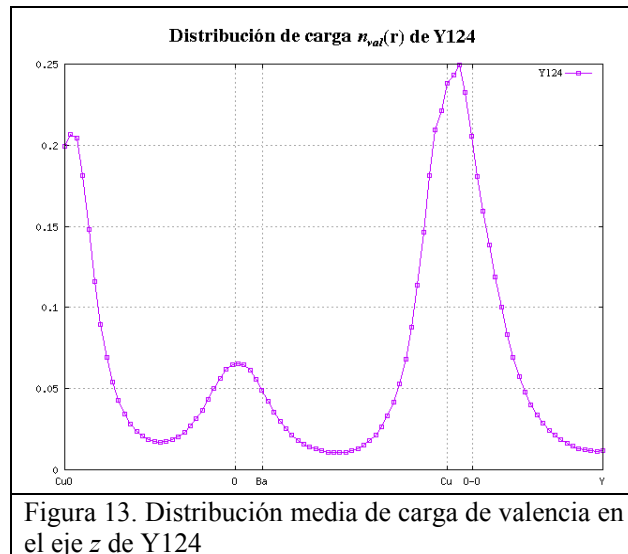


Figura 13. Distribución media de carga de valencia en el eje z de Y124

Existe un mesh de 91 capas en esta sección visualizada del Y124 en el eje z , coincidiendo con las posiciones de los átomos involucrados en la superconductividad. En las siguientes figuras visualizamos el plano 187, donde los átomos Cu(4) se encuentran en las vértices (Figura 14a) con influencia de los O(7) y O(8) en las mitades de las aristas, igualmente se visualiza la ELF del plano mostrado, Figura 14b.

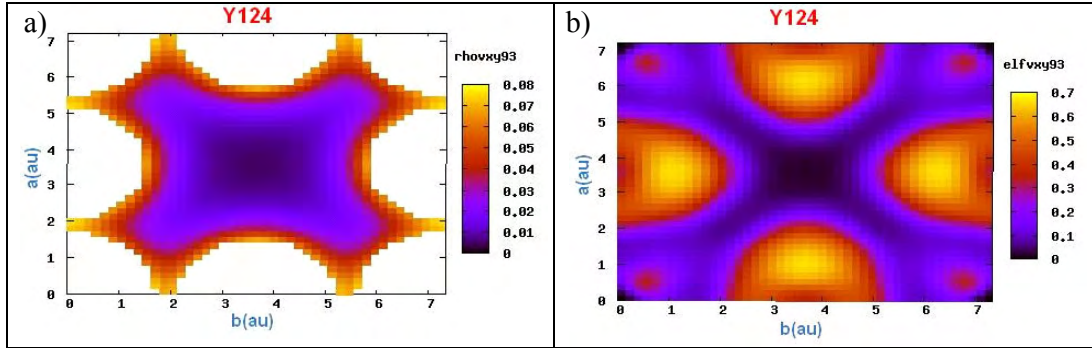


Figura 14. a) Densidad de carga de valencia y b) La ELF en el plano xy (187), el cobre se encuentra en las esquinas.

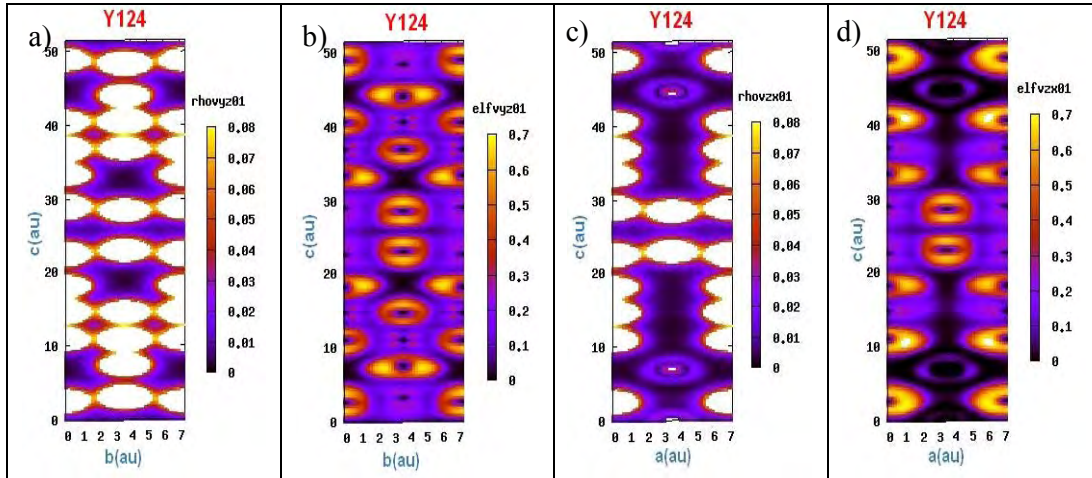


Figura 15. Densidad de carga de valencia en el plano a) yz y c) zx con la ELF b) y d) en la capa (01) de Y124.

Visualizamos los diferentes valores que tiene la densidad de carga de valencia en los planos yz y zx y además ELF de estos planos (Figura 15).

A primera vista se nota pocas diferencias en la estructura electrónica de Y123 e Y124. En el siguiente capítulo se discute más a fondo y especialmente en la transferencia de carga en el plano superconductor de Y123 e Y124.

Capítulo 3.

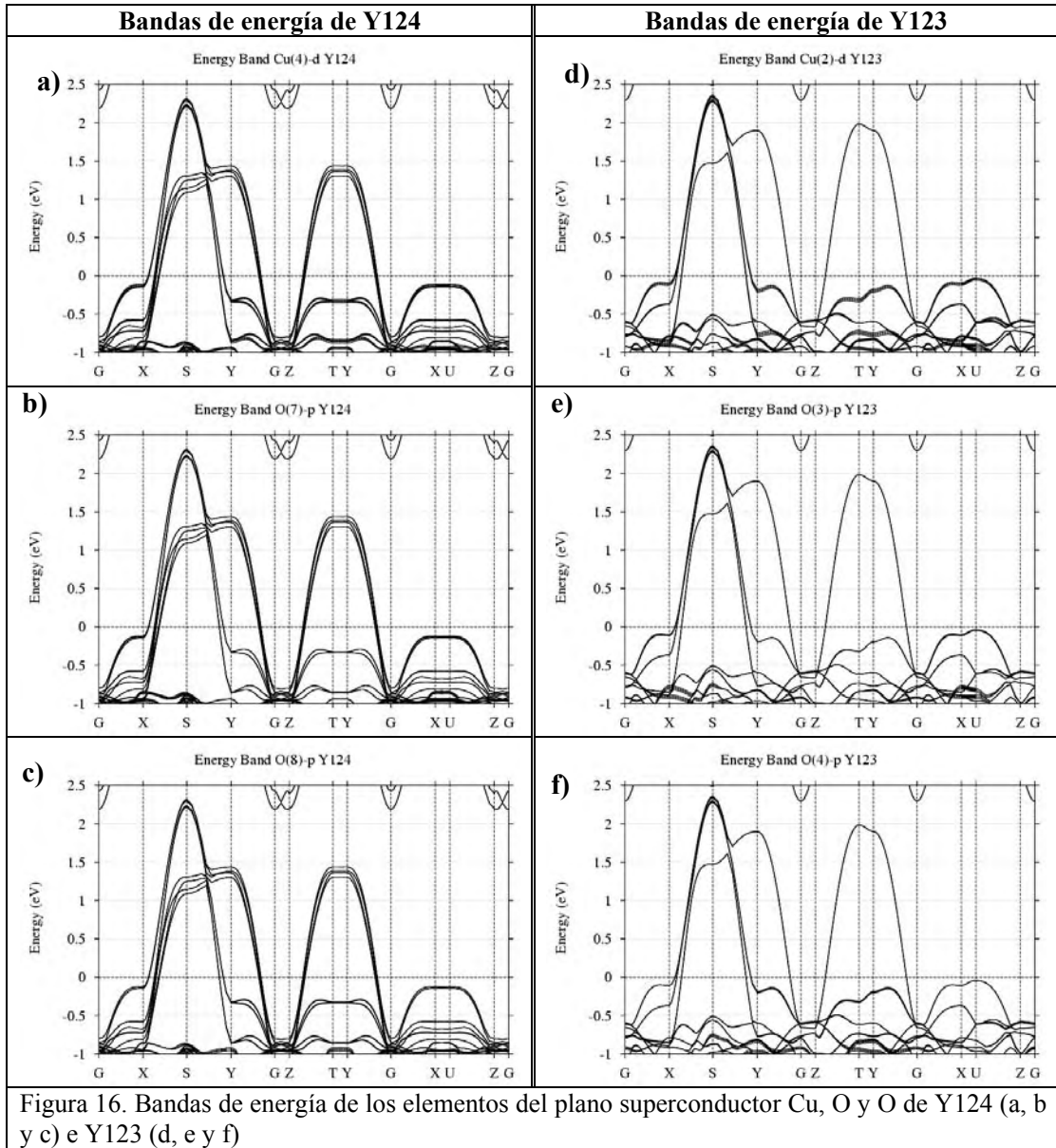
Resultado y Discusión

En este capítulo se dan los resultados de la banda de energía, la DOS y la densidad de carga de los compuestos Y123 e Y124. En la primera sección se discute la banda de energía y la DOS de los elementos (Cu y O) del plano superconductor CuO_2 y en la siguiente sección analizamos la DOS y densidad de carga del plano superconductor CuO_2 , donde realizamos un análisis muy detallado de los orbitales involucrados en la superconductividad.

3.1. Diferencia de las bandas de energía y DOS

Como hemos mencionado anteriormente, el cálculo de las bandas de energía no trae mayor información de la que sabemos. En las siguientes figuras (16) se comparan las bandas de energía de los átomos del plano CuO_2 entre Y124 e Y123 para energías cerca de la energía de Fermi. En especial se muestran las bandas de energía de los átomos de Cu(4) del Y124 que corresponde al Cu(2) del Y123 (Figura 16a, 16d) en el estado electrónico d y los O(7), O(8) del Y124 que corresponden al O(3), O(4) del Y123 (Figura 16b, 16c, 16e, 16f) en el estado electrónico p . Primero se nota que hay aproximadamente la doble cantidad de bandas en Y124 que en Y123 que es una consecuencia de la doble cantidad de átomos en Y124. El carácter d y p respectivamente se visualiza por medio del grosor de las curvas de las bandas de energía. Así vemos por ejemplo en la figura (16a) que el carácter d de las bandas entre G y X es mayor cerca al nivel de Fermi que para energías menores. Como los electrones en estos estados cerca al nivel de Fermi contribuyen a la superconductividad, la clasificación del tipo de estado es importante.

De las figuras se observa que el carácter en el compuesto Y123 es ligeramente mayor que en Y124. Además el carácter del oxígeno (O(3) y O(7)) más próximo al Cu es ligeramente mayor, indicándonos la existencia de mas estados de energía en el estado p que los O(4) y O(8). También observamos que existe un máximo muy cercano a E_F entre los puntos de simetría X-Z en Y123, esta banda puede ser importante para el comportamiento superconductor.



Visualizamos los elementos que intervienen en la superconductividad (CuO_2) como Cu(4)*d*-O(7)*p*-O(8)*p* para el Y124 y Cu(2)*d*-O(3)*p*-O(4)*p* para el Y123 (Figura 17). Observamos que la diferencia en el carácter es mayor en el Y123, es decir existen más estados que pueden ser excitados en las bandas cercanas a la energía de Fermi en el Y123 que en el Y124. Además estas bandas de energía están ligeramente mas arriba que las bandas de energía de Y124 y por lo tanto mas cerca a la energía de Fermi.

El estudio de estas bandas no nos indica claramente los tipos de enlace y los estados electrónicos asociados a estos enlaces. Mas adelante con la ayuda de un cálculo adicional al LMTO, podremos decir algo más sobre el carácter de las bandas de estructura de los compuestos Y123 e Y124.

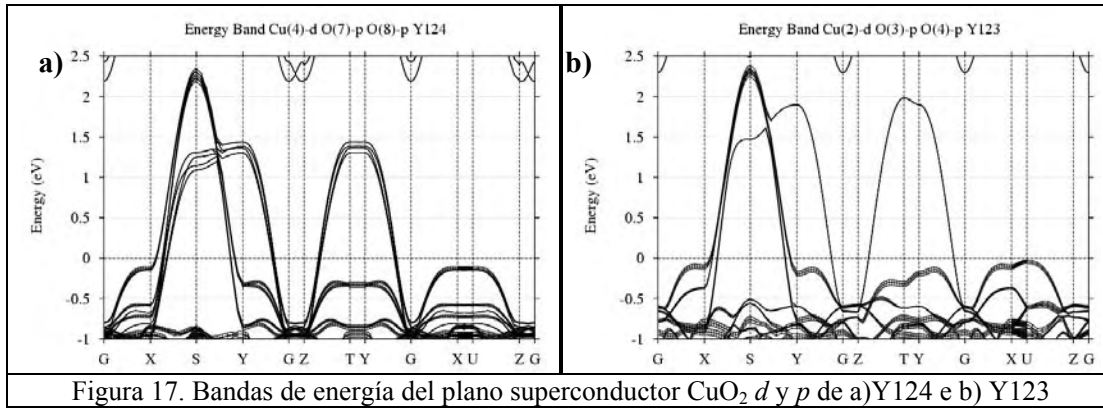


Figura 17. Bandas de energía del plano superconductor CuO_2 *d* y *p* de a) Y124 e b) Y123

Hemos incluido las figuras (18) para observar la pequeña diferencia que existen en el carácter del Cu(4)(Y124) y Cu(2)(Y123) en el estado *s* y vemos que en el Y124 es ligeramente mayor que en el Y123. Esta visualización se realizó para ubicar si el nivel *s* se encontraba en una de las bandas cercanas a la energía de Fermi, con lo cual se confirma que si existe este estado electrónico en estas bandas.

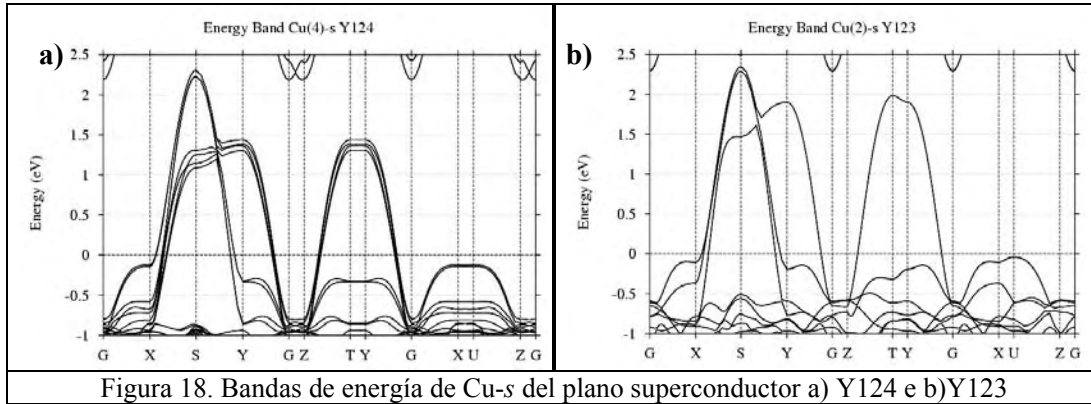


Figura 18. Bandas de energía de Cu-*s* del plano superconductor a) Y124 e b) Y123

De las figuras 6 y 12 observamos que los valores de la DOS en el Y124 son mayores que en el Y123. Sabemos que la DOS esta dada por el # de estados/(eV*cell), siendo la celda de Y124 mas grande, entonces podemos decir que la DOS en Y124 no es tan grande como la DOS de Y123, además de ser difícil la comparación entre estos compuestos. Sin embargo la DOS por plano o por átomo, es posible hacer una comparación directa, debido a que estos son únicos y no están distribuidos en toda la celda.

Hemos visualizado la DOS de los elementos involucrados en la superconductividad (CuO_2) en sus estados electrónicos mas representativos Cu(4)*d*, O(7)*p*, O(8)*p* para el Y124 y Cu(2)*d*, O(3)*p*, O(4)*p* para el Y123 (Figura 19). Observamos que los elementos del plano superconductor CuO_2 , la diferencia de la DOS en la energía de Fermi $\text{DOS}(E_F)$ de Cu(2) y O(4) de Y123 son ligeramente mayores que en Y124, solo en los O(7) y O(3) estos son casi idénticos.

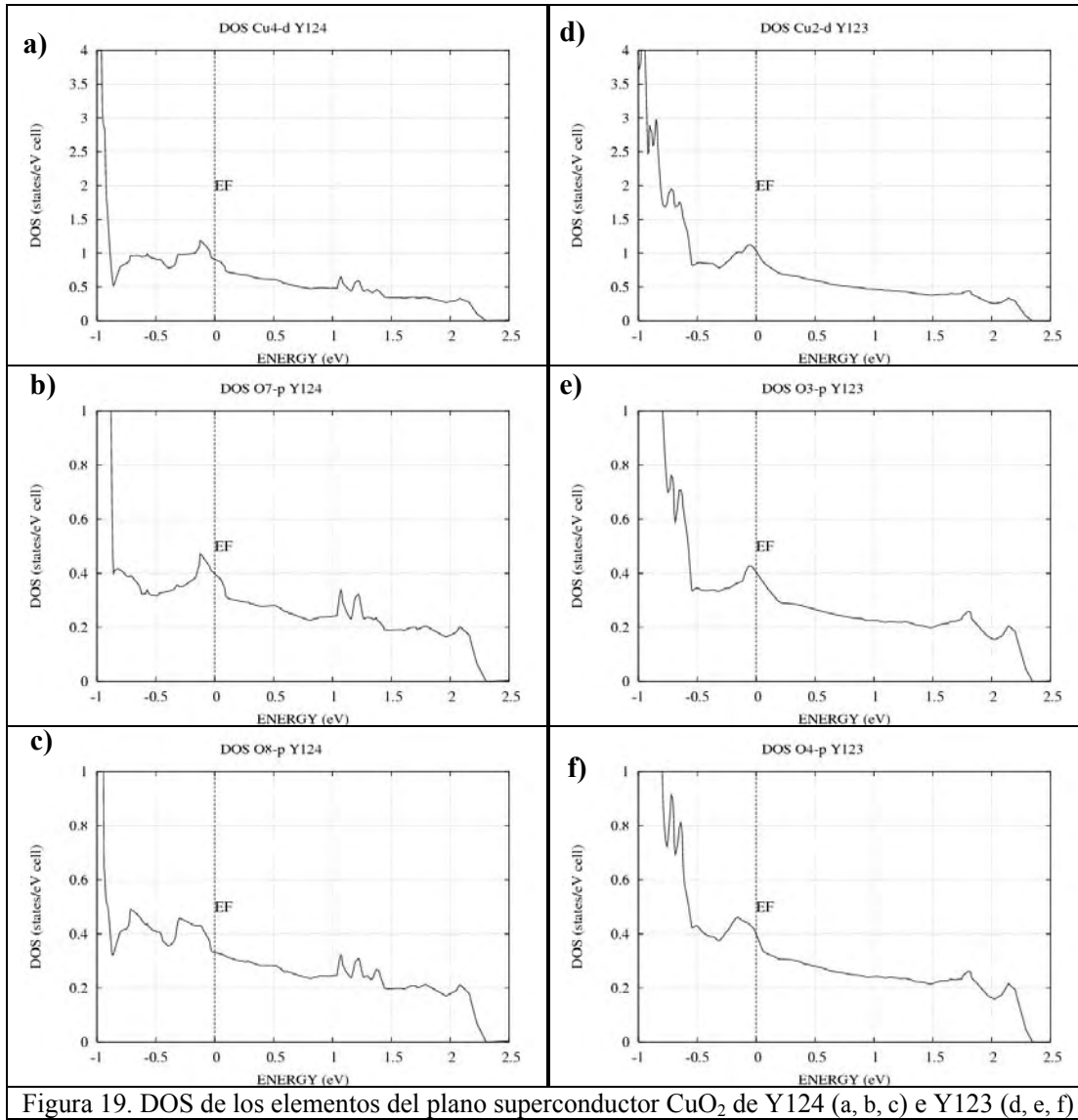


Figura 19. DOS de los elementos del plano superconductor CuO_2 de Y124 (a, b, c) e Y123 (d, e, f)

Se muestra en la Fig. 20 la DOS de los elementos del plano superconductor CuO_2 en sus estados electrónicos mas representativos y se observa que en Y123 la $\text{DOS}(E_F)$ es ligeramente mayor.

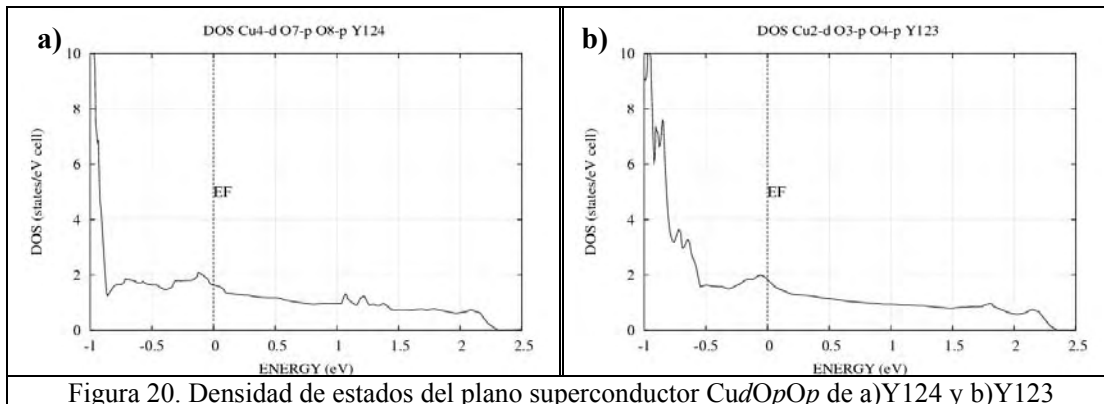


Figura 20. Densidad de estados del plano superconductor $\text{Cu-d O7-p O8-p Y124}$ y $\text{Cu-2-d O3-p O4-p Y123}$

Algo importante observamos en las DOS del Cu en el estado s , donde vemos que existe un máximo cercano a la energía de Fermi (Figura 21) que es mas pronunciado que el máximo en los estados p y d , pero los valores absolutos de la DOS son por un orden menor que aquellos de los p y d . Estos estados podrían ser importantes para la superconductividad y posiblemente pueden dar indicio del funcionamiento de alguno de los modelos propuestos a la superconductividad. En la densidad de carga, que discutimos mas adelante, se nota una fuerte localización del estado s y si la energía de estos estados s localizados está cerca de la energía de Fermi, podrían ser excitados y formar parte del mecanismo superconductor.

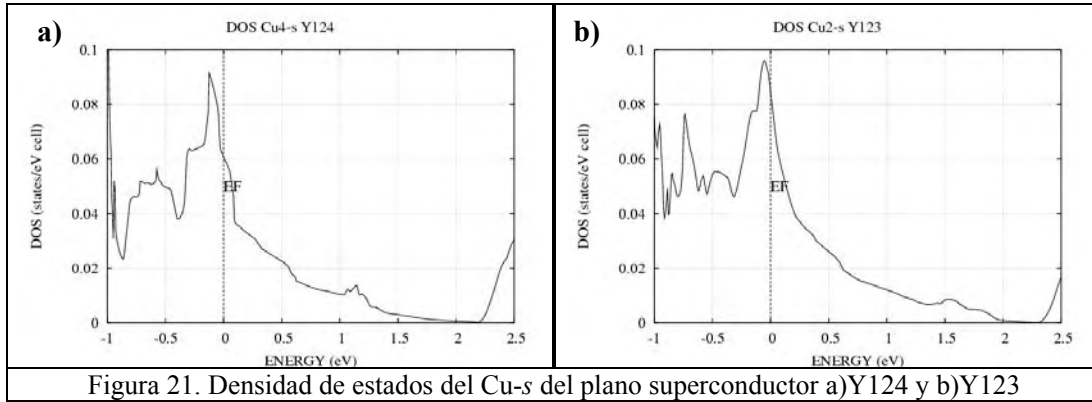


Figura 21. Densidad de estados del Cu- s del plano superconductor a) Y124 y b) Y123

3.2. Análisis de la DOS y densidad de carga en el plano superconductor.

En esta sección discutimos en detalle la DOS de los orbitales s , p y d , en el plano superconductor de los compuestos Y124 e Y123 y en la siguiente sub-sección se estudia la densidad de carga $n(\mathbf{r})$ con respecto a los orbitales s , p y d , la “CRYSTAL ORBITAL OVERLAP POPULATION, $COOP_{\alpha\beta}(E)$ ” [10, 11] y la “CRYSTAL ORBITAL HAMILTON POPULATION, $COHP_{\alpha\beta}(E)$ ” [10, 11], en el plano superconductor CuO_2 para el sistema Y123 y luego se hace lo mismo para Y124, para obtener indicios sobre el origen de la superconductividad en estos sistemas.

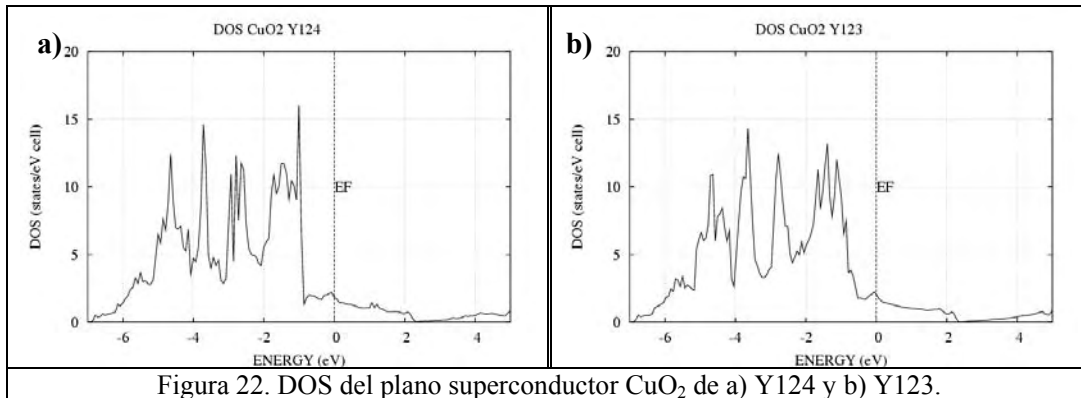
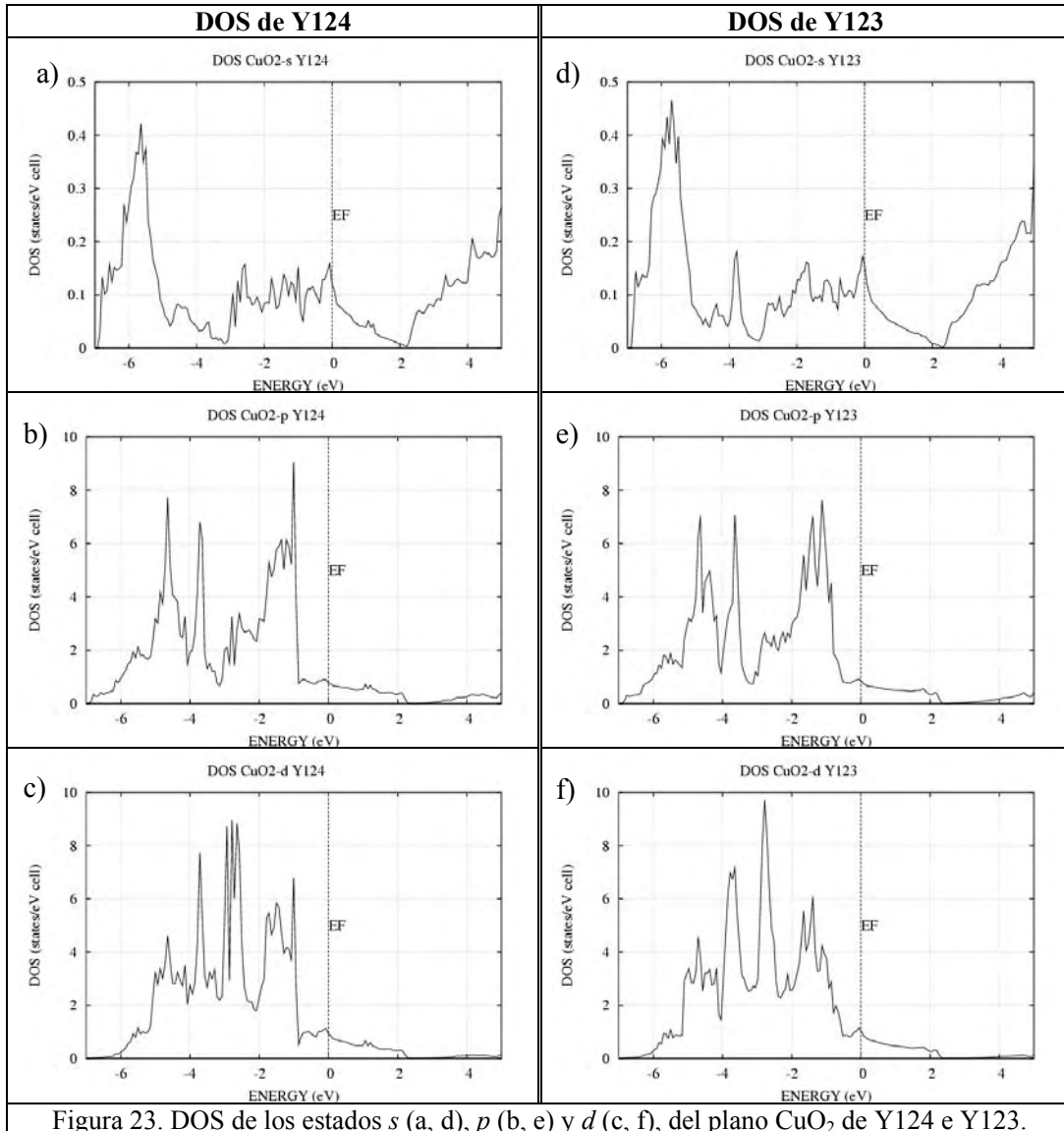


Figura 22. DOS del plano superconductor CuO_2 de a) Y124 y b) Y123.

En la figura 22 se observa que en la DOS en Y124 existe una alta densidad de estado cercano a -1eV , que podría ser importante para algún mecanismo superconductor, mientras en Y123 esta alta densidad no se presenta. Cabe resaltar que es casi imposible poder excitar esta alta población de estados, ya que se necesitaría bastante energía para mover estos electrones. Sin embargo observamos que en los dos casos existen estados alrededor y en la energía de Fermi, mas adelante estudiaremos estos estados con la ayuda de la COOP y COHP.

En la Figura 23 se muestra la DOS de los estados s , p y d del plano superconductor CuO_2 de Y124 e Y123. Observamos que alrededor de la región con -1eV , en Y124 existe una alta densidad de estados p y d que contribuyen a la densidad del plano superconductor, en cambio en Y123 no lo tiene.



3.2.1 En el cerámico Y123.

Para un análisis mas detallado y cuantitativo discutimos:

- La distribución y transferencia de la carga entre los orbitales s , p y d ($n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})$) que da la información sobre el carácter bonding y antibonding del plano superconductor con respecto a los orbitales LMTO [4,30] y
- La “CRYSTAL ORBITAL OVERLAP POPULATION, COOP $_{\alpha,\beta}(E)$ ” y la CRYSTAL ORBITAL HAMILTON POPULATION, COHP $_{\alpha,\beta}(E)$ ” que da información sobre el carácter bonding o antibonding con respecto a la energía de los estados que forman los orbitales ASW [9,31].

En seguida definimos $n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})$, COOP $_{\alpha,\beta}(E)$ y COHP $_{\alpha,\beta}(E)$: Para la distribución de la densidad de carga vale:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (25)$$

con las funciones propias:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} C_i^{\alpha} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad , \quad i = j\mathbf{k}\sigma \text{ (Ver Ec. 6)} \quad (26)$$

donde $\varphi_{\alpha}(\mathbf{r})$ es el orbital LMTO real y α describe los números cuánticos $\mathbf{L}=l, m$ y la posición \mathbf{R} de los átomos. Resulta:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha,\beta} \sum_i^{occ} C_i^{\alpha} C_i^{\beta*} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha,\beta} d_{\alpha,\beta} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r}) \varphi_{\beta}(\mathbf{r}) \quad (27)$$

donde $d_{\alpha,\beta}$ son los elementos de la matriz densidad \tilde{d} :

$$\tilde{d} = (d_{\alpha,\beta}) \quad , \quad d_{\alpha,\beta} = \sum_i^{occ} C_i^{\alpha} C_i^{\beta*} \quad (28)$$

Vemos que $n(\mathbf{r})$ puede escribirse como la suma de las densidades parciales $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ (carga neta s , p y d mas las densidades relativas o cargas transferidas entre los orbitales α - α de los diferentes átomos) y densidades relativas $n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})$ entre dos orbitales atómicos LMTO (sp , sd y pd), (Orbital Bond Order Population Distribution).

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha,\beta} n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}) \quad (29)$$

$$n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}) = \varphi_{\alpha}(\mathbf{r})d_{\alpha,\beta}\varphi_{\beta}(\mathbf{r}) \quad (30)$$

Integrando sobre el volumen resulta:

$$N = \sum_{\alpha,\beta} \theta_{\alpha,\beta} \quad ; \quad \theta_{\alpha,\beta} = d_{\alpha,\beta} O_{\beta,\alpha} \quad ; \quad O_{\beta,\alpha} = \int d^3\mathbf{r} \varphi_{\alpha}(\mathbf{r})\varphi_{\beta}(\mathbf{r}) \quad (31)$$

N es el numero de electrones presentes en el volumen, $\theta_{\alpha,\beta}$ es la mitad de la diferencia entre electrones en un estado bonding y antibonding (“*Orbital Resolved Bond Order*”), y $O_{\beta,\alpha}$ es la matriz de solapamiento entre los orbitales α y β . Vale [10]:

$$\theta_{\alpha,\beta} > 0 \text{ para estados bonding (+)}$$

$$\theta_{\alpha,\beta} < 0 \text{ para estados antibonding (-)}$$

Anotamos que para los estados bonding resulta una distribución de carga con mayor densidad alrededor y entre los átomos que para los estados antibonding, siendo la energía menor en el estado bonding. La formación de los estados bonding y antibonding se demuestra esquemáticamente en la Figura 24, para el solapamiento de un orbital en $\mathbf{r}=0$ con el mismo en $\mathbf{r}=\mathbf{R}$ [30].

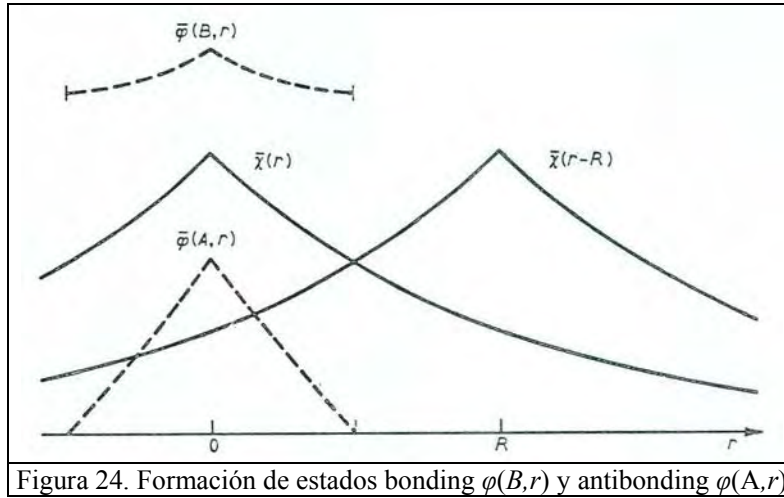


Figura 24. Formación de estados bonding $\varphi(B,r)$ y antibonding $\varphi(A,r)$

En lugar de discutir $\theta_{\alpha,\beta}$ usaremos directamente $n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})$ que nos da la información sobre el carácter bonding o antibonding en función de la posición \mathbf{r} . Para el análisis del carácter de posibles enlaces con respecto a sus valores de energía se introduce la COOP, según[10] :

$$COOP_{\alpha,\beta}(E) = \sum_i^{occ} \delta(E - E_i) C_i^{\alpha} C_i^{\beta*} O_{\beta,\alpha} \quad (32)$$

Cuando COOP es positivo obtenemos un estado bonding y negativo un estado antibonding. Esta cantidad describe bien el carácter bonding, pero no la contribución de los enlaces a la energía total. Por esta razón se introduce la COHP _{α,β} (E) [10]:

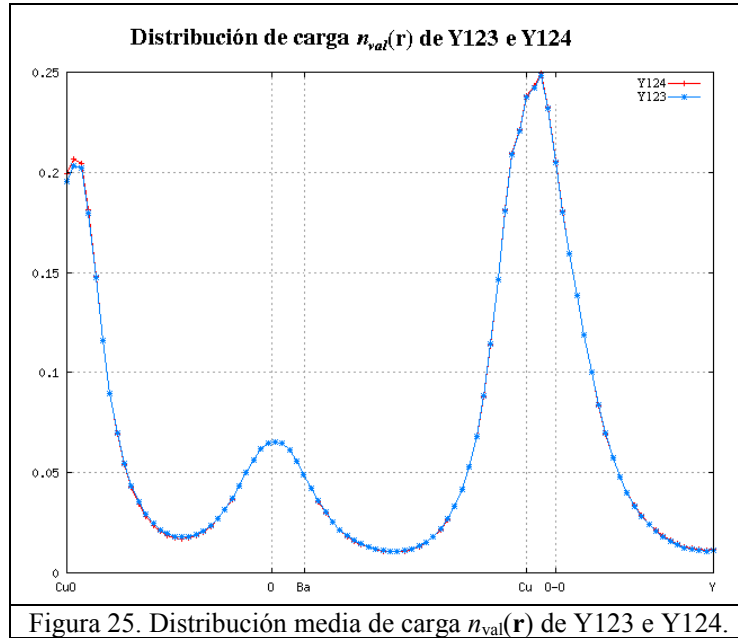
$$COHP_{\alpha,\beta}(E) = \sum_i^{occ} \delta(E - E_i) C_i^\alpha C_i^{\beta*} H_{\beta,\alpha} \quad (33)$$

que describe el tamaño de la energía asociada al carácter bonding o antibonding de los orbitales α y β . COHP es negativo para estados bonding y positivo para estados antibonding. La energía de banda puede escribirse como [10]:

$$E_{band} = \sum_{\alpha,\beta} \left(\int_{-\infty}^{E_F} dE COHP_{\alpha,\beta}(E) \right) \quad (34)$$

Para las capas superconductoras de Y123 e Y124, discutimos tanto $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ como COOP y COHP.

Mostramos en la figura 25 la distribución de la carga de los electrones de valencia $n_{val}(\mathbf{r})$ de la mitad de la celda de los compuestos Y123 e Y124, donde notamos una alta densidad de carga en el plano CuO₂.



Mostramos en la figura 26 la distribución de la densidad de carga $n_{val}(\mathbf{r})$ en la dirección z , para la carga total de los electrones de valencia (val) como para $n_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$ de los orbitales s , p y d (ss , pp y dd), para la mitad de la celda (entre $z=0$ hasta la capa de Y) promediándolo sobre los valores

de los planos xy . Notamos que en el plano CuO_2 las 4 curvas presentan un máximo, superior a las otras curvas en CuO y BaO . Para el plano superconductor hacemos la observación para el estado s en donde se observa un pico localizado en el Cu , asimismo se observa que el centro del pico del estado d se localiza también en el Cu , mientras el estado p esta mas localizado en los O_2 , sabemos que el Cu tiene estados d y el oxígeno solo hasta el estado p .

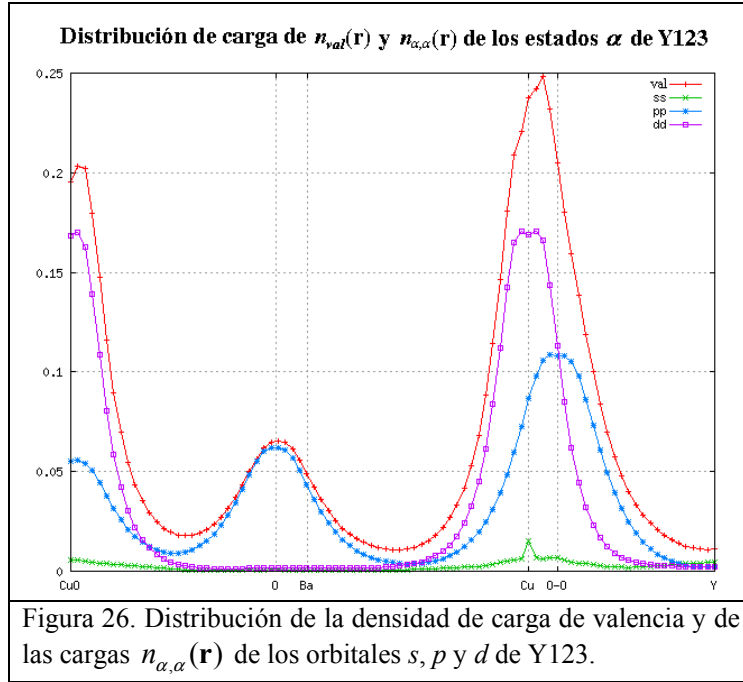
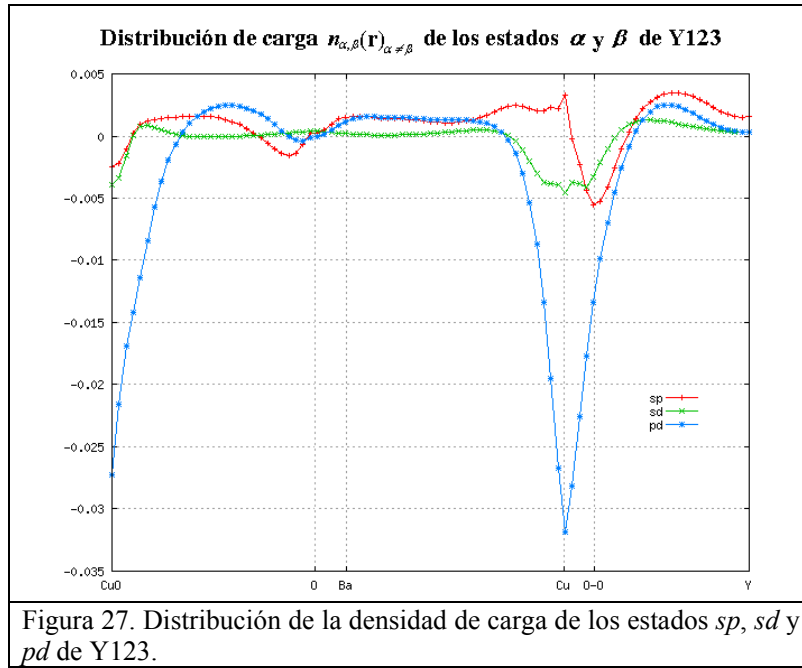


Figura 26. Distribución de la densidad de carga de valencia y de las cargas $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ de los orbitales s, p y d de Y123.

En la figura 27 se muestra la transferencia de carga relativa $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ entre los orbitales α y β promediado sobre el plano xy en la dirección z . Observamos que en el plano superconductor CuO_2 tenemos estados sp , sd y pd , antibonding (-) (carga sustraída de la carga neta) y una pequeña contribución de estados sp bonding (+).

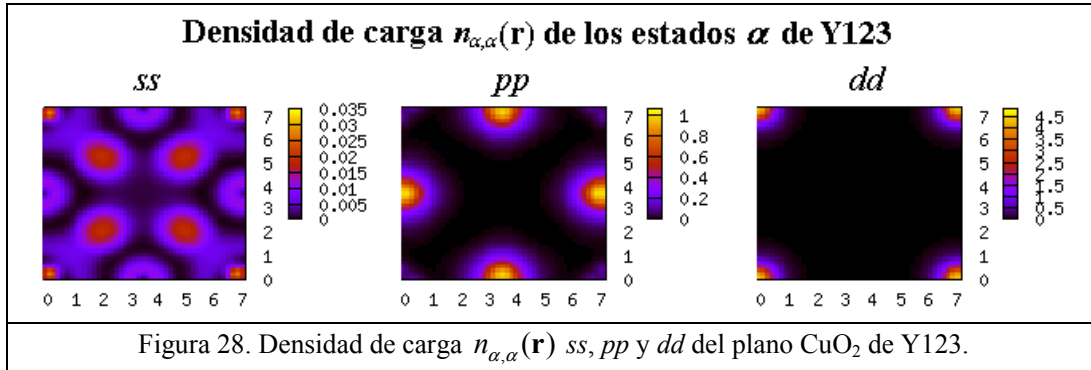
El estado sp bonding esta localizado en el Cu disminuyendo su valor conforme avanza hacia los O_2 , formando un máximo de estados antibonding. El estado sd antibonding es máximo en Cu y este estado se encuentra alrededor del plano superconductor. Igualmente el estado pd antibonding se encuentra alrededor del plano superconductor y su máximo se localiza en el Cu .

Esta gráfica nos da una idea de cómo se distribuye la carga relativa de los estados bonding y antibonding, dándonos un alcance de la movilidad electrónica y por lo tanto de la estabilidad del cristal. Como podemos observar los estados solapados pd son de mayor magnitud, indicándonos una fuerte hibridización tal como se había visto al discutir las bandas de energía.



Esta formación de estados bonding y antibonding en el plano CuO_2 la veremos con más detalle en las figuras 28, 29, 30 y 31.

En las siguientes figuras 28 y 29, se muestra $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ y $n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})$ con $\alpha, \beta = s, p, d$, de todos los orbitales α, β de los átomos en el plano CuO_2 . El programa LMTO, con el cual se ha calculado ésta distribución de carga, no permite una separación de la carga neta y la carga transferida a causa del solapamiento de los orbitales α, α de $n_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$.



Notamos (Fig. 28) el alto valor de la densidad de carga de los electrones d en dd , en diferencia al bajo valor de la densidad de carga s en ss , que no permite la discusión de la distribución de la carga en estados bonding y antibonding para $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$. Esta situación es diferente en la figura 29 que muestra $n_{\alpha,\beta}(\mathbf{r})_{\alpha \neq \beta}$, que es solamente la transferencia de carga a causa del solapamiento del orbital α con el orbital β para sp , sd y pd .

Para una mejor visualización de los estados bonding y antibonding, se ha separado la transferencia de carga positiva (bonding) de la negativa (antibonding). Vemos que para los tres casos sp , sd y pd existen mas estados antibonding (-) que estados bonding (+), donde la región de los estados antibonding es alrededor de los átomos de Cu y O, mientras los estados bonding se encuentra en la región entre los átomos.

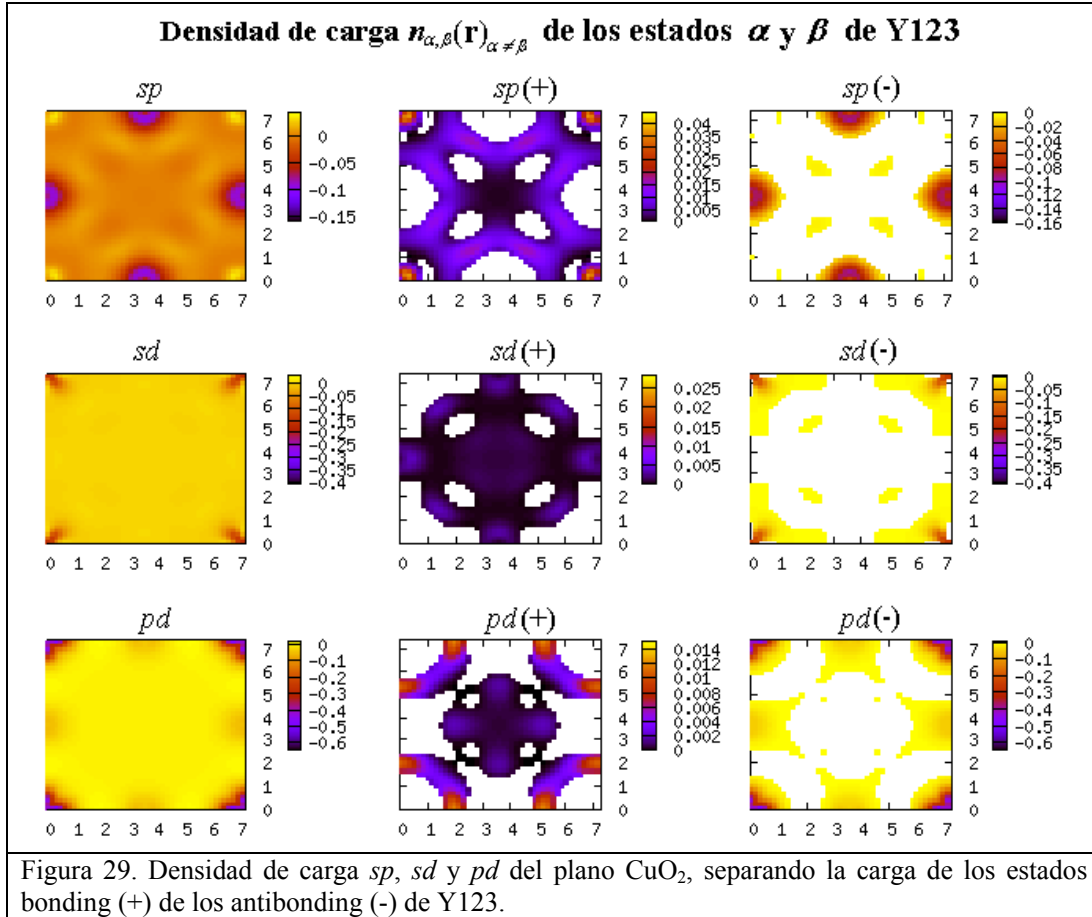
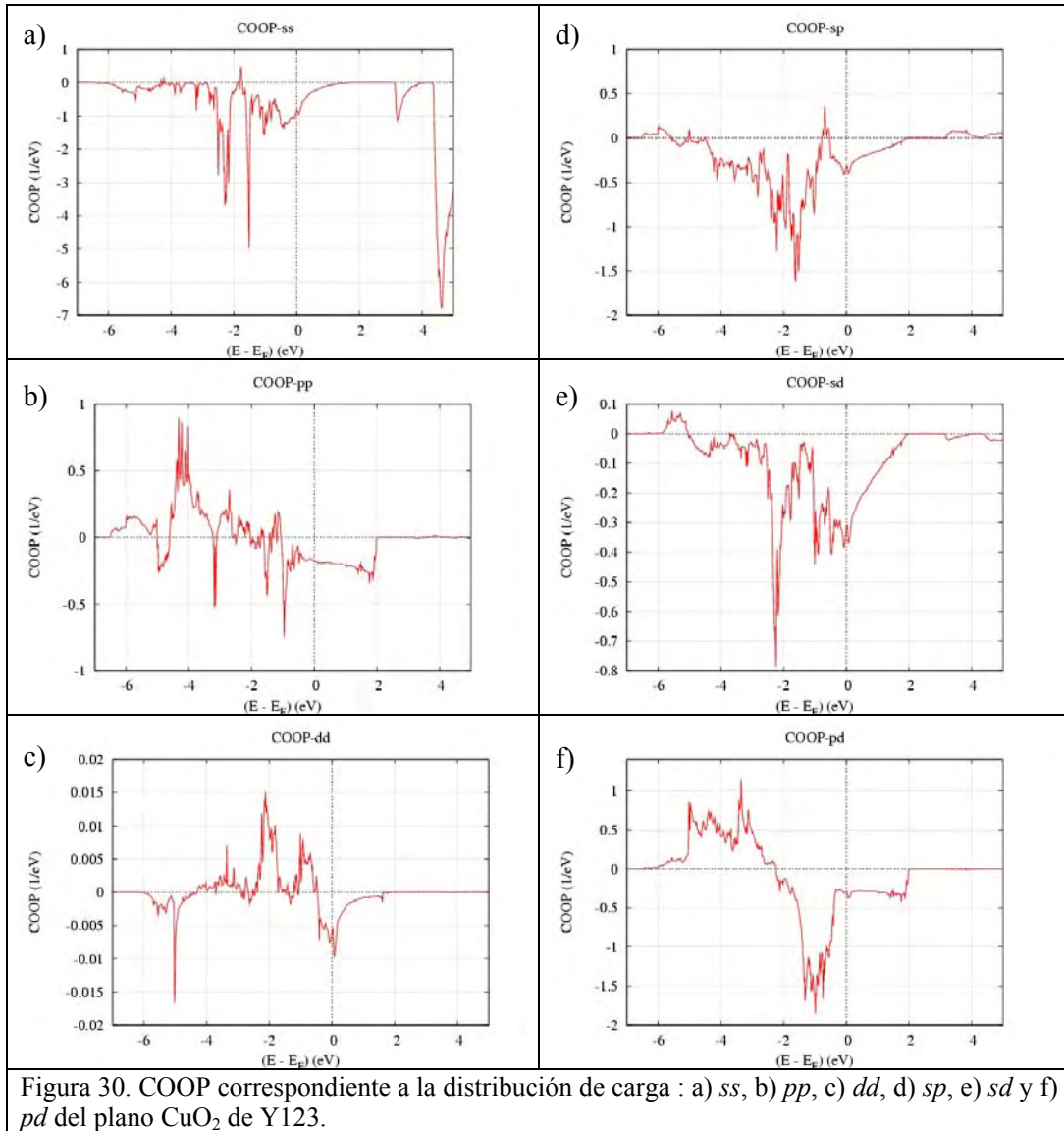


Figura 29. Densidad de carga sp , sd y pd del plano CuO_2 , separando la carga de los estados bonding (+) de los antibonding (-) de Y123.

Sabemos que los estados bonding forman esencialmente enlaces y contribuyen así a la estabilidad del sistema. Discutimos en adelante la COOP y la COHP, definido al comienzo de esta sección.

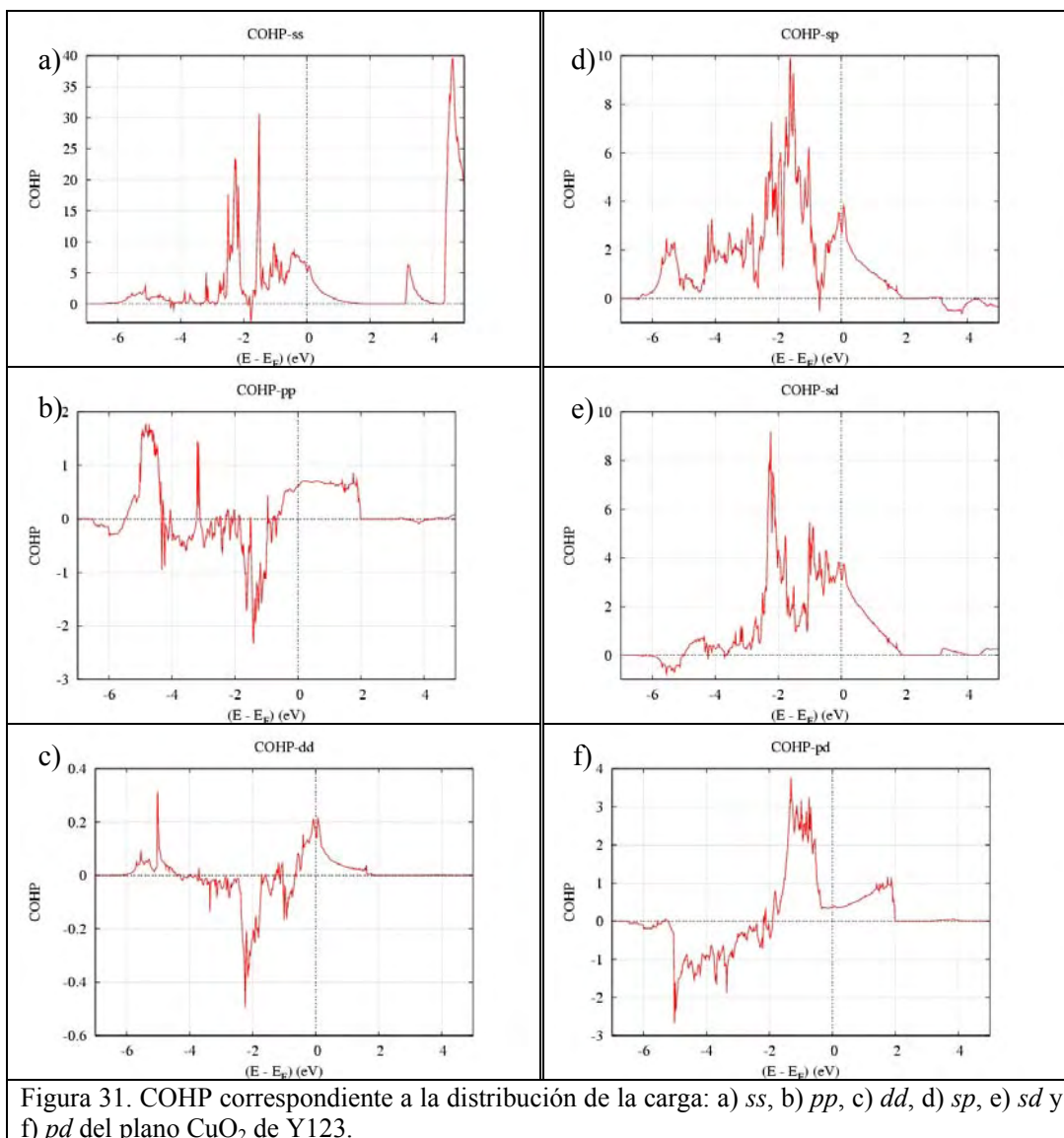
La Figura 30 muestra la COOP y la figura 31 la COHP, para el overlap de los orbitales ss , pp , dd , sp , sd y pd , calculado con la base “*Augmented Spherical Waves*” (ASW) [9], ya que el programa LMTO no las calcula. En este caso $\text{COOP}_{\alpha\alpha}(E)$ y $\text{COHP}_{\alpha\alpha}(E)$ resulta únicamente del solapamiento de los orbitales α de diferentes átomos.

Todos los datos están representados en el rango de energías entre -7 eV y 5 eV ($E_F=0$), que contiene generalmente todos los estados de energía de los electrones de valencia (Ver también la DOS, fig. 23).

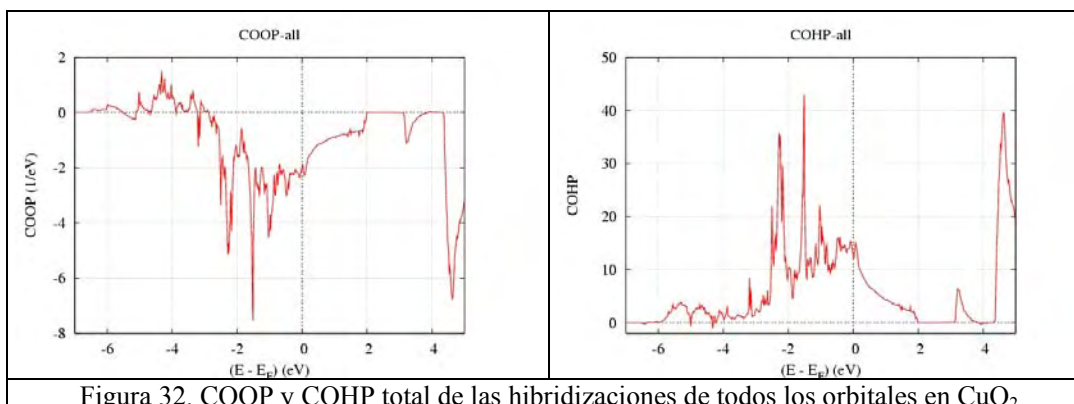


En la Figura 30 (a, b y c) se muestra la COOP correspondiente al solapamiento de los orbitales *ss*, *pp* y *dd*. Todos los estados de COOP_{ss} son del tipo antibonding y “sin bonding” (non bonding), mas aun cerca de la energía de Fermi. Para COOP_{pp} existen estados bonding para energías menores que los estados antibonding que están por debajo y en E_F . Finalmente la COOP_{dd} muestra estados bonding más cerca de E_F , sin embargo muy cerca, por debajo y en E_F resultan otra vez estados antibonding. Esta tendencia de tener una alta cantidad de estados antibonding cerca de E_F se nota también en COHP, en la figura 31.

La situación es todavía mas pronunciado en el solapamiento de los orbitales *sp*, *sd* y *pd* que aumentan la cantidad de estados antibonding para energías cerca de E_F (vea fig. 30 d, e y f y fig. 31 d, e y f).



El efecto total vemos en la fig. 32 (a, b) donde se ha sumado el efecto en COOP y en COHP para el solapamiento de todos los orbitales de todos los átomos en el plano CuO_2 .



La gran cantidad de estados poblados antibonding cerca de E_F producen una fuerte tensión interna que reflejan una inestabilidad electrónica [31]. Como todo el sistema Y123 es estable a temperaturas mayores que $T_c=92K$, esta inestabilidad del plano CuO_2 debe estar contrarrestado por su vecindad.

Existen diferentes mecanismos de remover la inestabilidad local, (a) mover los átomos tal que se forma una nueva estructura, (b) una correlación entre los spines de los electrones tal que se forma un estado antiferromagnético con más estados bonding y (c) un mecanismo que promueve la superconductividad en este plano tal que los electrones en estado antibonding se enlazan a parejas de Cooper y bajan así la energía.

El mecanismo (a) probablemente no se realiza porque los átomos del plano CuO_2 están fuertemente enlazados en todo el cristal y un cambio de las posiciones de los átomos (defectos en la red) requiere demasiada energía.

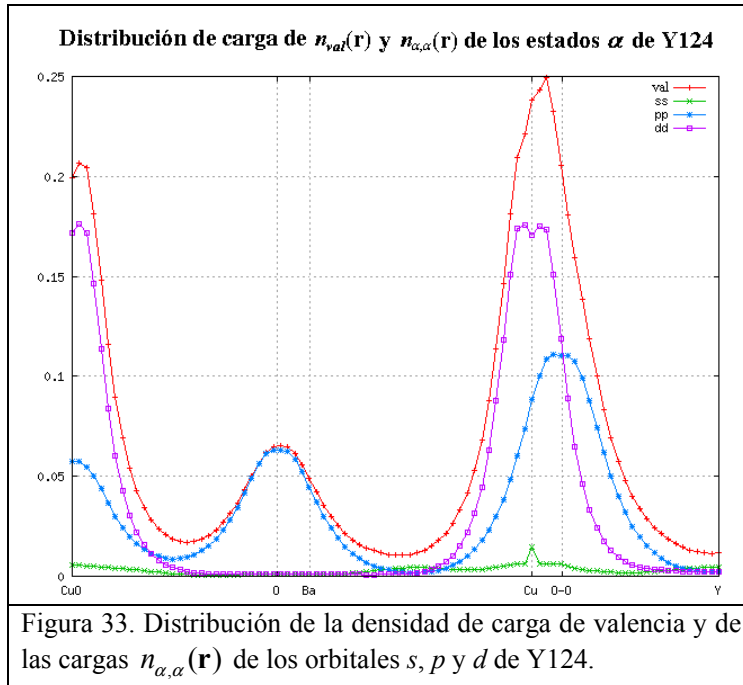
El mecanismo (b) se realiza a bajas temperaturas por debajo de la T_c , en donde según la referencia [1, Pág. 154-159; 23] se observa una correlación de spines. Esta correlación se da fuertemente en el plano superconductor CuO_2 en el bloque activo [23,G].

El mecanismo (c) no se ha demostrado aun, sin embargo sabemos que existen diferentes teorías y/o modelos que tratan de explicar el comportamiento superconductor. La superconductividad existe pero hasta ahora no se puede explicar cual es el mecanismo por lo cual se forma el fenómeno superconductor. Como bajar la energía es una pregunta por contestar.

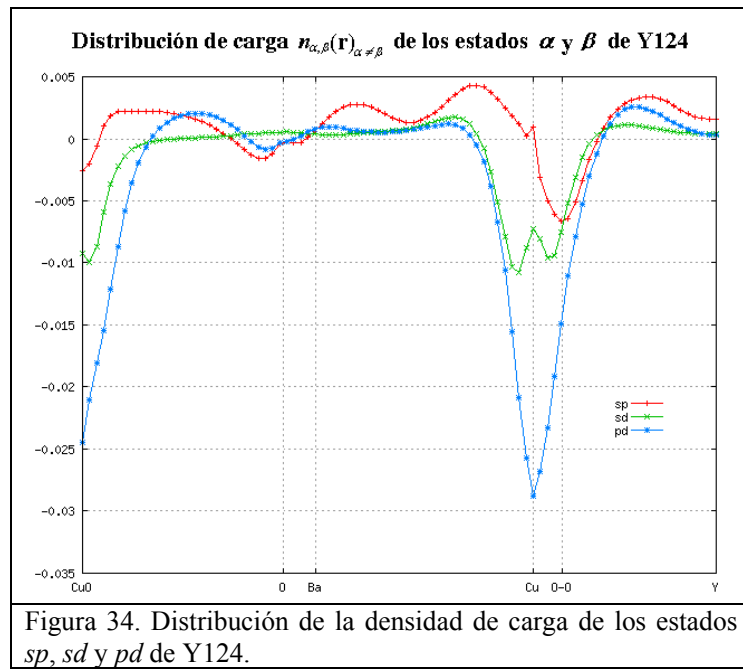
3.2.2 En el cerámico Y124.

Junto con la ayuda del análisis hecha de la DOS de las figuras 23 (a, b y c) para Y124, podemos hacer ahora un análisis junto con las densidades de carga en el plano superconductor CuO_2 .

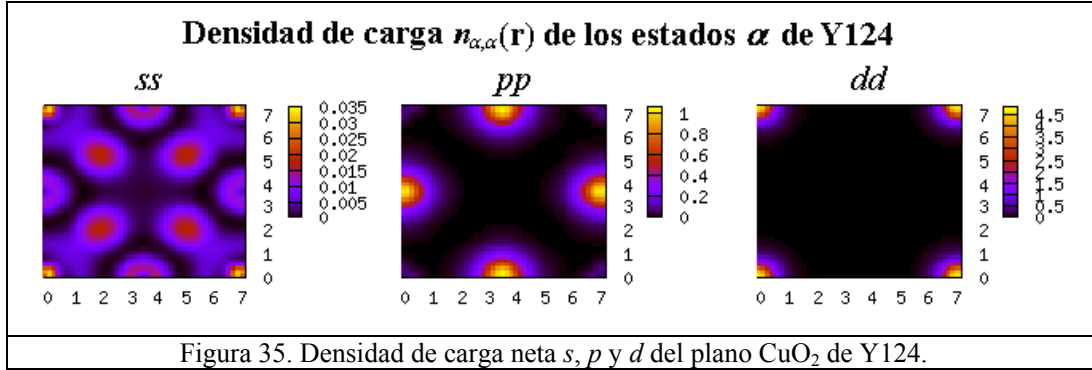
La figura 33 muestra la distribución de la densidad de carga $n_{val}(\mathbf{r})$ y $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ en la dirección \mathbf{z} para la mitad de la celda (entre $z=120$ hasta la capa de Y(2)) promediándolo sobre los valores de los planos xy . Se observa las curvas de $n_{val}(\mathbf{r})$ como para $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ de los orbitales s , p y d (ss , pp y dd). Nuevamente observamos que en el plano CuO_2 se presentan las mismas características que en Y123 de la localización de estos orbitales.



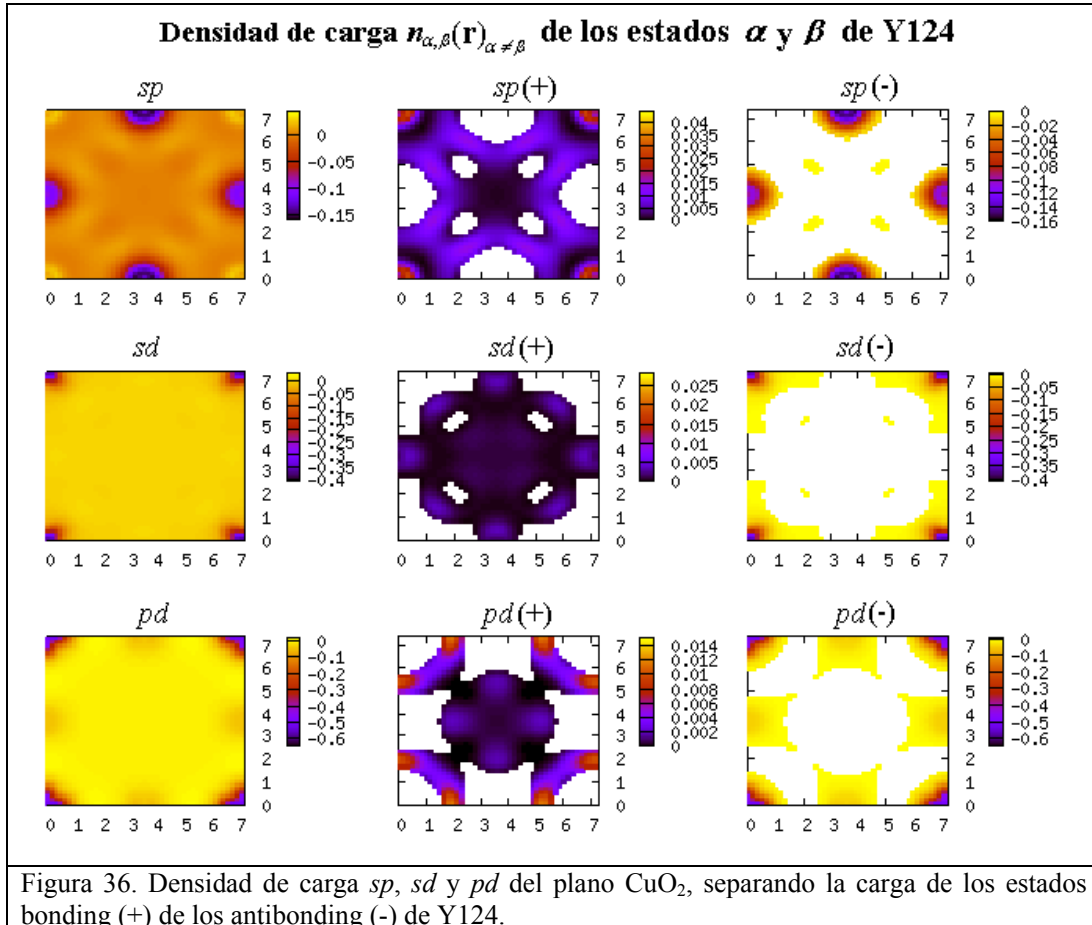
En la figura 34 muestra la transferencia de carga $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ promediado sobre el plano xy en la dirección z . Se nota que en CuO_2 tenemos estados sp , sd y pd , antibonding y una pequeña contribución de estados sp bonding, siendo esta menor que en Y123. Asimismo presenta las mismas características de Y123, sin embargo los estados pd antibonding y sp bonding han disminuido, pero los estados antibonding sp y sd han aumentado en el plano CuO_2 .



La figura 35 muestra la $n_{\alpha\alpha}(\mathbf{r})$ ss , pp y dd del plano CuO_2 . De igual forma existe un alto valor de la densidad de carga de los electrones d en dd , en diferencia al bajo valor de la densidad de carga s en ss . Nuevamente tenemos la transferencia de carga $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ para sp , sd y pd , (Figura 36), separándose la carga de los estados bonding (+) de aquel de los estados antibonding (-).



Igualmente observamos que en los tres casos sp , sd y pd existen mas estados antibonding (-) que estados bonding (+), donde la región de los estados antibonding es alrededor de los átomos de Cu y O, mientras los estados bonding se encuentra en la región entre los átomos.



3.3. Diferencias en el cerámico Y123 e Y124.

En esta sección se analiza las diferencias que existen entre las densidades de carga y la función de localización electrónica en el plano superconductor CuO_2 .

En las figura 37 se observa la distribución de carga $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ para los orbitales ss , pp y dd (a, b y c), también mostramos la transferencia de carga $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ para los orbitales híbridos sp , sd y pd (d, e y f) para Y124 e Y123.

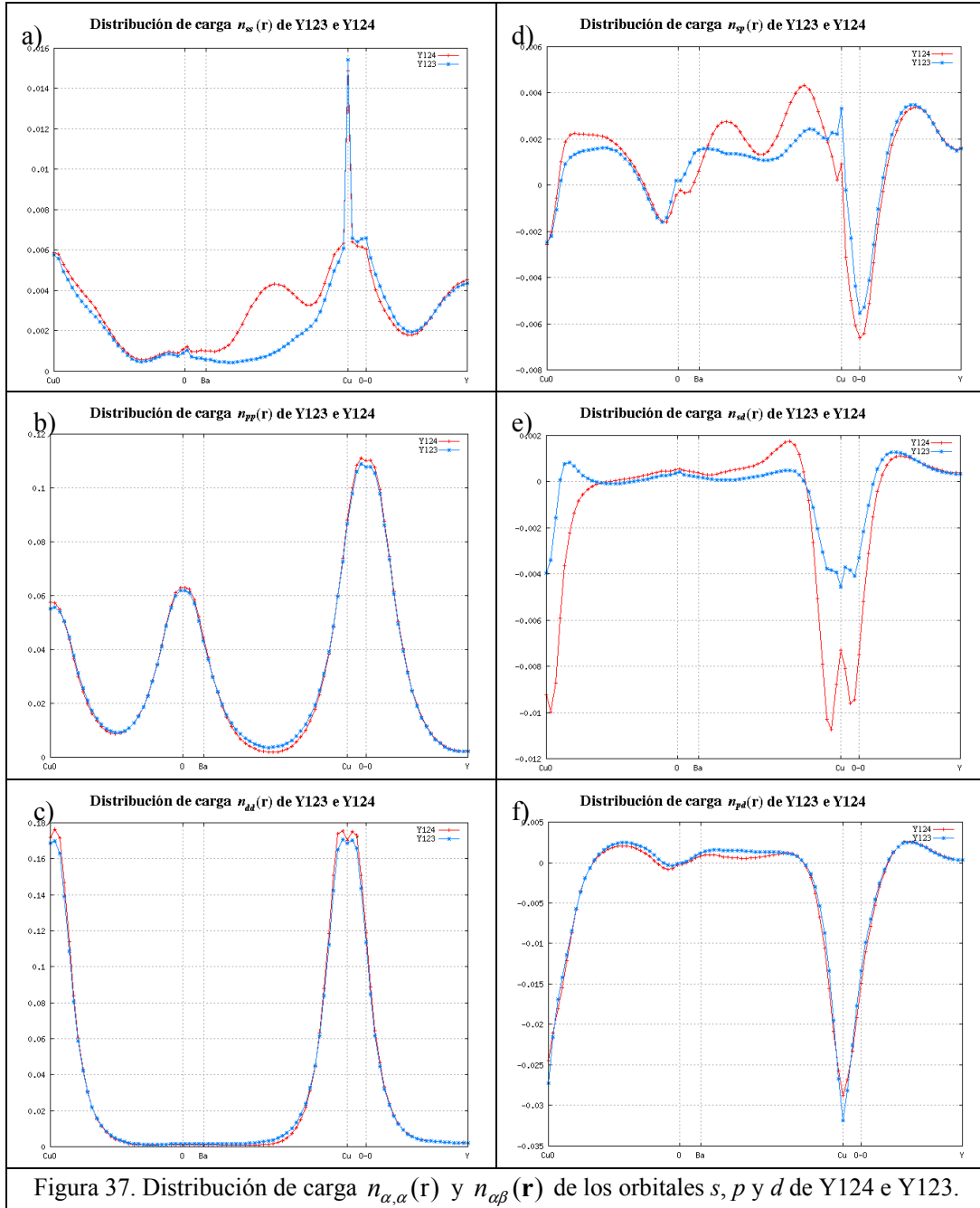


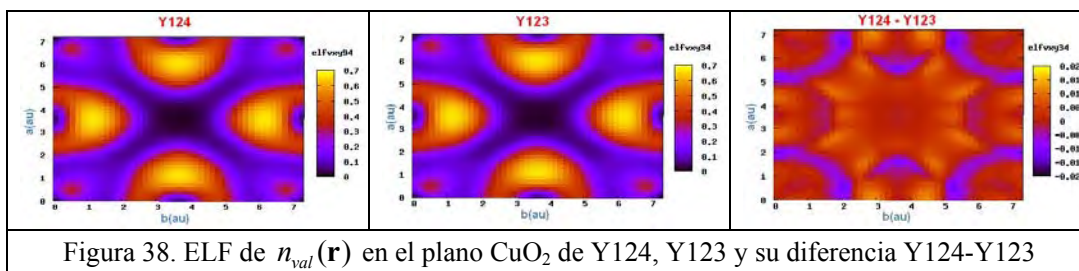
Figura 37. Distribución de carga $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ y $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ de los orbitales s , p y d de Y124 e Y123.

Para $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ con el orbital s , se observa que en Y123 ésta es ligeramente mayor en la posición del Cu, mientras que en Y124 existe mayor carga entre los planos CuO_2 y BaO posiblemente para formar enlace bonding. En el caso del orbital p la diferencia entre los dos compuestos es mínimo, solo en la posición de los O_2 , se observa que en Y124 es ligeramente mayor, por lo que el comportamiento de estos electrones podría ser el mismo que en Y123. Para el orbital d se observa que la diferencia entre Y124 e Y123 se da solo en la posición del Cu, en donde el compuesto Y124 es ligeramente mayor, de esto podemos decir que al parecer la distribución de carga del estado s podría ser importante en el comportamiento del superconductor.

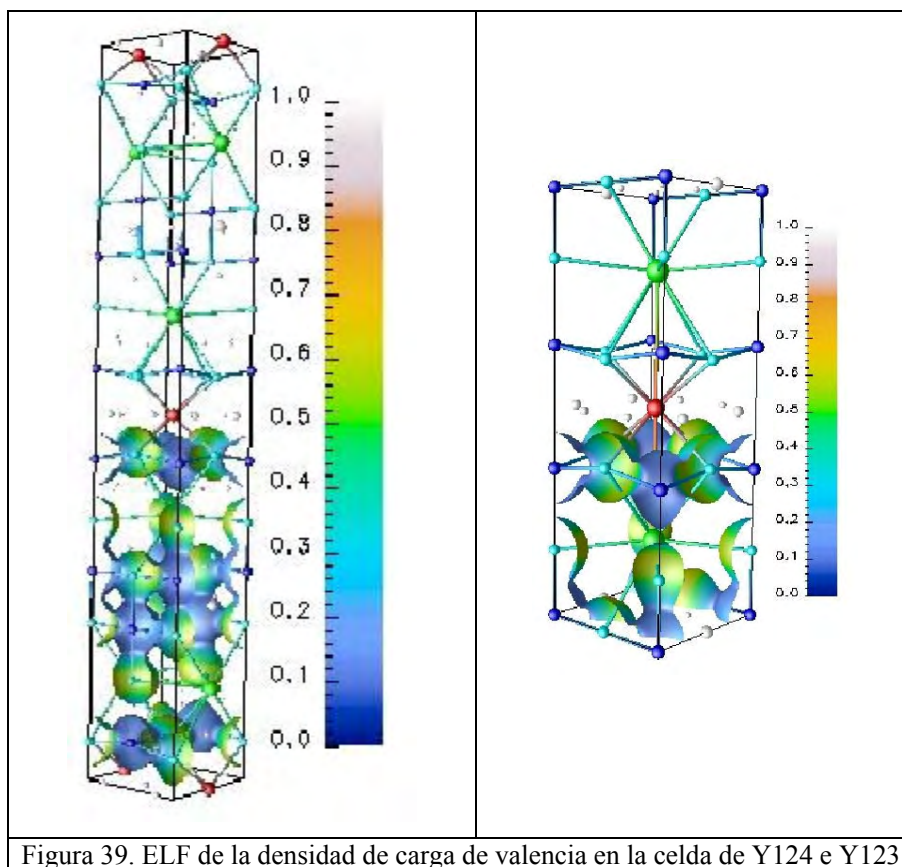
En el caso de $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ con los orbitales sp , podemos observar que en Y124 estos estados es mayor en el plano superconductor presentando estado antibonding, solo en la posición del Cu en Y123 es mayor en estado bonding. Fuera de esta región se observa que existen estados bonding mayores de Y124 que en Y123. En el caso de los orbitales sd se observa un fuerte crecimiento de estados sd antibonding, haciendo que esta región sea más inestable, fuera del plano CuO_2 también hay un crecimiento de estados bonding cercano al plano superconductor. En el caso de los orbitales pd , la diferencia en los tres compuestos con estos orbitales no es mucha, solo en Y124 tanto los estados bonding como los antibonding decrecen ligeramente.

De lo analizado decimos que en el superconductor Y124 existe una buena cantidad de estados antibonding en el plano superconductor CuO_2 , siendo por lo tanto más inestable este plano que en Y123. Sin embargo se observa también que existe más estados bonding fuera del plano superconductor en Y124 que en Y123, siendo por lo tanto más estable el Y124 que el Y123. Esto confirma el cálculo realizado en el trabajo.

Se muestra en la figura 38 la ELF de la densidad de carga de valencia del plano superconductor CuO_2 . La barra de color nos indican que tan localizados (ELF 1=amarillo) o delocalizados (ELF 0=azul) son los electrones en este plano. La ELF nos indica el grado de movilidad que tienen los electrones, así si la ELF es 1, entonces estos electrones tienen un fuerte enlace (enlace covalente) y si la ELF es 0 entonces los electrones son más móviles y por lo tanto son metálicos. Como podemos observar en las figuras, tanto en Y124 como en Y123 (a y b), se observa una fuerte localización alrededor de los O_2 y una pequeña localización alrededor del Cu. Alrededor y entre los átomos CuO_2 se observa que existe una delocalización, es decir que existen electrones que se mueven en esta región. En c) se observa la diferencia de la ELF entre Y124 e Y123, en donde observamos que alrededor de Cu, hay mayor cantidad de electrones delocalizados en Y123 y mayor localización alrededor de los O_2 en Y124. También se observa una mayor delocalización electrónica en la zona central y cerca al O(4) de Y123.



En la siguiente figura 39, se muestra la ELF de la densidad de carga de valencia en la celda de Y124 e Y123, para una densidad de carga de 0.005 a.u. Observamos que los enlaces entre el Cu y el O está mas delocalizados, es decir el enlace es del tipo metálico, sin embargo en la zona central de la isosuperficie de los O_2 , los electrones están menos delocalizados, teniendo un enlace mas fuerte.



Capítulo 4.

Conclusiones

4.1. Sumario de las principales características de los cerámicos superconductores.

En esta sección daremos un resumen de las propiedades mas resaltantes de los cerámicos superconductores Y124, Y123 y la diferencia de estos calculados en el capitulo 2. Antes debemos recordar que:

- El cálculo LMTO se realizó en el estado fundamental paramagnético.
- El cálculo de las bandas de energía y la DOS no traen mayor información de la que se sabe de otros trabajos.
- Las bandas de energía no dan información sobre de que tipo son estos estados (bonding, non-bonding o antibonding).
- El carácter de las bandas de energía nos indica la cantidad de orbitales s , p y d , contenido en esa banda.
- Se realiza la visualización de la distribución de la $n(\mathbf{r})$ en la dirección \mathbf{z} , para $n_{val}(\mathbf{r})$, $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ y $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ para la mitad de la celda de Y123 ($z=0$ hasta Y) y para Y124 ($z=120$ hasta Y(2)), promediándolo sobre los valores de los planos xy .
- La $COOP$ y $COHP$ da información sobre población de estados, la energía de los orbitales, y sobre el tipo de enlace asociado a los estados.
- Los datos de la $COOP$ y $COHP$ se visualizan y discuten para energías alrededor de E_F .
- Los estados bonding forman enlaces y contribuyen a la estabilidad del sistema.

4.1.1. Características de los cerámicos Y123 e Y124 con respecto a la densidad de carga.

- En la distribución de $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ se observa que las cargas ss y dd están localizados en Cu, en cambio las cargas pp están mas localizadas en los O_2 , tanto en Y123 como en Y124.

- En ambos cerámicos, el plano CuO₂ resulta una distribución de $n_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$ de los estados híbridos sp , sd y pd , antibonding (-) y una pequeña contribución de estados sp bonding (+).
- Los estados híbridos sp y pd antibonding y sp bonding tienen sus máximos en el sitio del Cu, solo el estado sp antibonding se localiza en los O₂, del plano superconductor para los dos superconductores estudiados.
- La densidad de carga $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ de los electrones dd y pp (que contienen la carga neta y de transferencia) son mucho mayores que la densidad de carga ss , no permitiendo la discusión de la carga en estados bonding y antibonding, en ambos cerámicos superconductores.
- En el plano CuO₂ hay mayor cantidad de estados antibonding (-) que estados bonding (+), llevando a la inestabilidad en este plano.
- Los estados antibonding se localizan alrededor de los átomos de Cu y O, mientras los estados bonding se encuentra en la región entre los átomos.
- La COOP_{ss} son del tipo antibonding y non bonding, alrededor y en la E_F. Para COOP_{pp} existen estados bonding para energías menores que los estados antibonding que están por debajo y en la E_F. La COOP_{dd} muestra estados bonding más cerca de E_F, sin embargo alrededor y en la E_F resultan otra vez estados antibonding. Esta tendencia se nota también en COHP, para Y123.
- Para COOP_{αβ} y COHP_{αβ} de los orbitales híbridos sp , sd y pd existe una gran cantidad de estados antibonding para energías cerca de E_F en Y123.
- La gran cantidad de estados antibonding cerca y en la E_F producen una fuerte tensión interna que reflejan una inestabilidad electrónica en el cerámico Y123.

4.1.2. Características de la diferencia entre los cerámicos Y124 e Y123

- Para la distribución $n_{\alpha,\alpha}(\mathbf{r})$ con el orbital s , se observa que en Y123 es ligeramente mayor en la posición del Cu, mientras que en Y124 existe mayor distribución entre los planos CuO₂ y BaO para formar enlace bonding, resultando en una mayor estabilidad de Y124.
- En la distribución del orbital híbrido sp bonding y antibonding se observa que en Y124 es mayor que en Y123, excepto en el sitio del Cu del plano superconductor CuO₂, en donde hay mas estados bonding en Y123 que en Y124.
- La distribución del orbital sd se observa un fuerte crecimiento de estados antibonding, haciendo que este plano sea más inestables; fuera del plano CuO₂ también hay un crecimiento de estados bonding cercano al plano superconductor (Fig. 37).

- En la distribución del orbital pd , la diferencia no es mucha, predominando ligeramente el Y124.
- Los orbitales híbridos pd antibonding y sp bonding han disminuido en Y124 con respecto a Y123, pero los orbitales sp y sd antibonding, han aumentado en el plano superconductor CuO_2 .
- En la diferencia de la ELF hay más localización electrónica alrededor de los O_2 en Y124 y una mayor delocalización alrededor del Cu en Y123.

4.2. Conclusiones de los cerámicos superconductores.

1. El análisis de la densidad de carga de los electrones de valencia demuestra que el estado s se encuentra en el plano superconductor y además se ve claramente un conglomerado de electrones s en 4 zonas específicas del plano superconductor. Como contribuye este conglomerado de electrones s a la superconductividad es una pregunta todavía por resolver, pero creemos que el estado s podría ser importante por la formación de la fase superconductora.
2. Los estados híbridos antibonding sp , sd y pd del plano CuO_2 presentan el mismo aglomerado como los estados s , pero los valores de la densidad de carga es aproximadamente un orden mayor que en los estados s .
3. Vemos que a causa del solapamiento sp y sd resulta esencialmente una transferencia de carga a estados antibonding con energías más altas que los estados bonding, alrededor y en la E_F . Esto se nota también en la COHP . También se observa que para el estado híbrido ss la transferencia de carga es mayor en población y en energía que los estados pp y dd . Confirmando una vez más que los estados s son importantes para el mecanismo superconductor.
4. Los estados antibonding se localizan fuertemente en el plano CuO_2 y en menor proporción en la cadena CuO ; observándose apenas pocos estados bonding, esto hace suponer que el plano superconductor CuO_2 es mas inestables localmente, debido que la mayor parte de estos estados antibonding están alrededor y en la E_F . Esta alta densidad de estado es mayor en Y124, sin embargo no podemos decir si es más inestable debido a que no se ha podido realizar el cálculo de la COOP y COHP por dificultades computacionales.

5. El plano CuO_2 es metálica, con una alta concentración de electrones delocalizados en estados antibonding, con energías alrededor y en la E_F . Este reservorio de electrones altamente inestables podría ser una condición necesaria para un posible mecanismo superconductor.
6. Las bandas de energía que cruzan la E_F son bandas asociadas al plano CuO_2 , esencialmente con los niveles d para Cu y p para los O. Los niveles s de Cu cruzan también la energía de Fermi, pero con valores de un orden menor que los niveles d y p en la DOS. La DOS de ambos superconductores muestra un ligero máximo cerca y por debajo de la energía de Fermi. La variación del ancho del carácter de la banda de Y123 es ligeramente mayor que la de Y124.
7. Debido que en Y123 las bandas de energía están mas cerca de la E_F , nos indica entonces que los estados electrónicos son mas fácilmente excitables que en Y124, concordando además con la estabilidad electrónica de ambos superconductores, donde Y124 es mas estable que en Y123.
8. El máximo mas pronunciado de la DOS en Y123 cerca y por debajo de la E_F podría ser el responsable del mayor T_c de 92K con respecto a 80K en Y124, debido a que este máximo es ligeramente menor en la DOS y está apenas mas alejado de la E_F en Y124 que en Y123. El efecto es especialmente fuerte para los electrones s que a su vez se presenta espacialmente muy localizado cerca al Cu. En conclusión, uno de los criterios es que la elevación del T_c dependerá de la cantidad de estados cercanos a la energía de Fermi. La localización del estado s en la densidad de carga podría tener importancia en la formación de la brecha superconductora, es decir del mecanismo de la formación del estado superconductor.
9. En el plano CuO_2 la DOS alrededor de la E_F de Y123 es ligeramente mayor y mas pronunciado en Y124 que es compatible con la conclusión anterior. La DOS es mucho mas pronunciado en Y123 que en Y124. La localización espacial de una pequeña cantidad de electrones del estado s de Cu (Fig. 21) es un resultado sorprendente en nuestro cálculo. Sin embargo no podemos explicar hasta el momento de donde viene esta localización y si contribuye a la superconductividad. Importante para esta explicación seria la demostración que el estado s espacialmente localizado corresponde a estados energéticos en la DOS que forman el máximo cerca a la energía de Fermi.

10. El cálculo hecho por el paquete TB-LMTO-ASA es comparable con otros resultados obtenidos por otros grupos de investigación, por lo que es un paquete confiable para realizar diversos tipos de cálculos de la estructura electrónica con materiales superconductores. Adicionalmente hemos determinado la densidad electrónica parcial para analizar el efecto de los electrones s , p y d para la superconductividad, datos que no se encuentra en la literatura.

Apéndice

Apéndice A.

El paquete TB-LMTO-ASA

El paquete TB-LMTO-ASA esta formado por un grupo de programas entrelazados, que realizan el cálculo de las constantes de estructura, bandas de energía, densidad de estado, densidad de carga, función de localización electrónica y energía total. Para que el paquete realice el cálculo en el caso de estructuras abiertas, como semiconductores y cerámicas por ejemplo, éste debe colocar esferas intersticiales sin núcleo, en los espacios vacíos de la celda, tratando el problema como una celda compacta. El paquete TB-LMTO-ASA se encuentra en un directorio principal y consiste de 4 grupos de programas que son:

i) Programas para construir y controlar los datos en el archivo CTRL.

lmhart.run: busca el radio y el potencial MT de las esferas atómicas, desde los potenciales de Hartree atómico.

lmovl.run: incrementa el volumen de las esferas MT tal que solapan entre ellas, llamándoseles también esferas de Wigner Seitz (WS).

lmes.run: busca esferas intersticiales.

lmctl.run: define datos iniciales del archivo CTRL para el siguiente cálculo autoconsistente.

ii) Programas para calcular las constantes de estructura y el cálculo autoconsistente.

lmstr.run: genera las constantes de estructura.

lm.run: es el programa principal LMTO y lleva a cabo las iteraciones hasta la autoconsistencia.

iii) Programas para calcular los datos que serán visualizados.

lmbnd.run: genera las bandas de energía para ser visualizado.

lmdos.run: genera la densidad de estado para ser visualizado.

lm.run: genera archivos de la densidad de carga y la ELF, para luego ser visualizado. (Este es el mismo del grupo ii, pero con diferente opción en el archivo CTRL.)

iv) Programas de visualización.

gnubnd.run: visualiza las bandas de estructura.

gnudos.run: visualiza la densidad de estados.

gnucharge.run: visualiza la densidad de carga y la localización electrónica (ELF).

Data explorer (dx): programa de visualización de la densidad de carga y de la ELF.

Banda de Energía $\epsilon(\mathbf{k})$

El cálculo de la banda de energía $\epsilon(\mathbf{k})$ se realiza con el programa *lmbnd.run*, después de haber terminado con el cálculo de las constantes de estructura y la auto-consistencia.

En el archivo CTRL en la categoría OPTIONS, si la orden FATBAND es igual a T, el programa *lm.run* crea un archivo EIGN que contiene los eigenvalores y eigenvectores, que serán usados para la visualización de las bandas de energía con las características de los orbitales *s*, *p* y *d*.

La categoría SYML en el archivo CTRL se tiene información de las bandas en el espacio \mathbf{k} , la que será calculado. Esta información en nuestro caso sigue el siguiente orden: Γ X S Y Γ Z T Y Γ X U Z Γ . Para visualizar las bandas de estructura ejecutamos *gnubnd.run*. Este programa da opciones de cómo deseamos ver las bandas de estructura, clase de átomos, estados de energía total o parcial.

Densidad de Estados *DOS*

Para el cálculo de la densidad de estados DOS solo es necesario ejecutar el programa *lmdos.run*. Este programa crea un archivo DOS en donde se encuentra los datos calculados. La visualización se hace a través del programa *gnudos.run*. Igualmente como en el caso de las bandas, habrá opciones para la visualización, como clase de átomos, estado electrónico, rango de energía, etc. Como solo nos interesa la densidad de estados cercana a la energía de Fermi, visualizamos la DOS en la escala de electrón Voltios (eV), entre los límites de energía de -1 hasta 2.5 eV, donde el punto “0” indica la energía de Fermi E_F . Esto se hace tanto para el compuesto como para los elementos que constituyen el compuesto en sus diferentes estados cuánticos *l*.

Densidad de Carga $\rho(\mathbf{r})$

La densidad de carga es calculada con *lm.run*. Como resultado tenemos el archivo RHOV, que es la densidad de carga de los electrones de valencia en toda la celda, asimismo obtenemos la ELF [32,33]) de las cargas electrónicas de valencia ELFV y la total ELF.

Función de Localización electrónica *ELF*

La función de localización electrónica (ELF) fue introducida por Becke y Edgecombe [8]. Su análisis topológico fue desarrollado por Silvi y Savin [34]. Esta función está basada en la densidad de energía cinética de los electrones. Desde un punto de vista clásico se puede decir que los electrones con menos energía cinética están más localizados que los electrones con mayor energía cinética. Desde un punto de vista cuántico, la densidad de energía cinética viene definida como:

$$T_0(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{A-1})$$

La energía cinética del correspondiente sistema bosónico fue definida por Weizsäcker[35] como:

$$T_{Bos}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{8m} \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})} \quad (\text{A-2})$$

La energía cinética local de un sistema bosónico es siempre mayor que la energía cinética del sistema fermiónico. Esta diferencia es el exceso de densidad de energía cinética debido a la repulsión de Pauli entre electrones de spin paralelo:

$$D(\mathbf{r}) = T_0(\mathbf{r}) - T_{Bos}(\mathbf{r}) \quad (\text{A-3})$$

dando una medida de la influencia del principio de Pauli. Cuanto menor es esta diferencia, menor es la probabilidad de encontrar un electrón con el mismo spin cercano al punto de referencia y mayor es la localización electrónica. Tomando como referencia la densidad de energía cinética de un gas de electrones con la misma densidad electrónica:

$$D_h(\mathbf{r}) = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n(\mathbf{r})^{5/3} \quad (\text{A-4})$$

haciendo:

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{D(\mathbf{r})}{D_h(\mathbf{r})} \quad (\text{A-5})$$

que es un índice adimensional de localización, llegamos a la definición de la función de localización electrónica (ELF) como:

$$ELF(\mathbf{r}) = \frac{1}{[1 + \chi^2(\mathbf{r})]} \quad (\text{A-6})$$

El valor de la función ELF es un número adimensional entre 0 y 1. Valores cercanos a 1 indican una alta localización electrónica (enlace covalente), mientras que valores cercanos a 0 indican una alta deslocalización (enlace metálico). Al visualizar la ELF se observa un rango de colores, la cual se muestra en la figura N° A1, cada color esta relacionada al tipo de enlace.

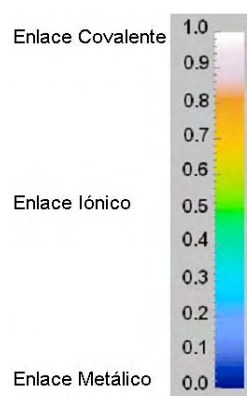


Figura N° A1. Patrón de colores relacionado al tipo de enlace.

Apéndice B.

Cálculo con el programa TB-LMTO-ASA

La forma y el orden como utilizamos éste paquete se describe como sigue:

- Se crea un archivo llamado CTRL [D]. Este lleva datos de la celda unitaria o convencional, en forma ordenada para ejecutar los programas TB-LMTO-ASA. La mínima información de entrada consta de tres categorías, STRUC, CLASS y SITE. La información básica necesaria son: constante de red a en unidades atómicas (a.u.), seguido de una matriz base con los vectores de traslación de la celda en función de a , las iniciales de los átomos con su número atómico y por último las posiciones atómicas de los átomos no-equivalentes respectivamente.
- El siguiente paso es calcular el tamaño de las esferas MT, ejecutando el programa *lmhart.run*. Este programa encuentra el radio de las esferas MT y la información es insertada dentro del archivo CTRL.
- Se ejecuta el programa *lmovl.run* para incrementar el radio de las esferas MT y calcular el volumen de la celda unitaria y la suma de los volúmenes de estas esferas. Para nuestro caso (Y123 e Y124), el volumen de la celda unitaria es mayor que la suma de los volúmenes de las esferas contenidas en la celda unitaria, estos datos se encuentra en el archivo LM.
- Por ser la celda unitaria una estructura abierta, se ejecuta el programa *lmes.run*. Este programa coloca esferas intersticiales en los lugares vacíos de la celda y de esta forma llegar a la igualdad de volúmenes.
- Se ejecuta nuevamente el programa *lmovl.run*, incrementando los radios de las esferas intersticiales (e.i.). Se chequea nuevamente los volúmenes respectivos de la celda y esferas (atómicas e intersticiales) en el archivo LM. Al no encontrar igualdad de volúmenes, se procede a incrementar el porcentaje del radio de Wigner-Seitz entre átomo-e.i. y e.i.-e.i., en la orden OMMAX1 de la categoría SCALE del archivo CTRL. Antes de realizar este cambio, se debe seguir el siguiente paso.
- Debemos aumentar la orden verbos a 50 en la categoría IO del archivo CTRL y ejecutar el programa *lmctl.run*. Ejecutado el programa, en el archivo CTRL aparecen un conjunto de categorías y órdenes adicionales. En la categoría SCALE, aparece la orden OMMAX1, donde se especifica el incremento porcentual de las esferas átomo-átomo (0.16), átomo-e.i. (0.18) y e.i.-e.i. (0.20). El segundo y el tercer valor se cambian progresivamente hasta lograr que los

volúmenes antes mencionados sean iguales. En el caso de Y123 es 0.16, 0.21 y 0.24 e Y124 es 0.16, 0.18 y 0.20.

- Cambiado los valores en OMMAX1, se procede a ejecutar nuevamente el programa *lmovl.run*, calculando los nuevos radios y volúmenes. Este procedimiento se repite con el anterior paso hasta que los volúmenes de la celda sean iguales a la suma de los volúmenes de las esferas.

- Logrado la igualdad de volúmenes, se procede a ejecutar el programa *lmctl.run*, sin antes cambiar en el archivo CTRL ciertas ordenes como IACTIV=T, WRIBAS=T y ORIGIN=0 0 0, (en las categoría IO, OPTIONS y PLOT, respectivamente). Al ejecutar este programa, aparece un menú con opciones, indicando el color que se dará a cada clase de átomo y enlace. Esta indicación sirve para graficar las esferas atómicas e intersticiales de la celda. De esta forma el archivo CTRL esta completo y listo para empezar el cálculo de las constantes de estructura y de la autoconsistencia.

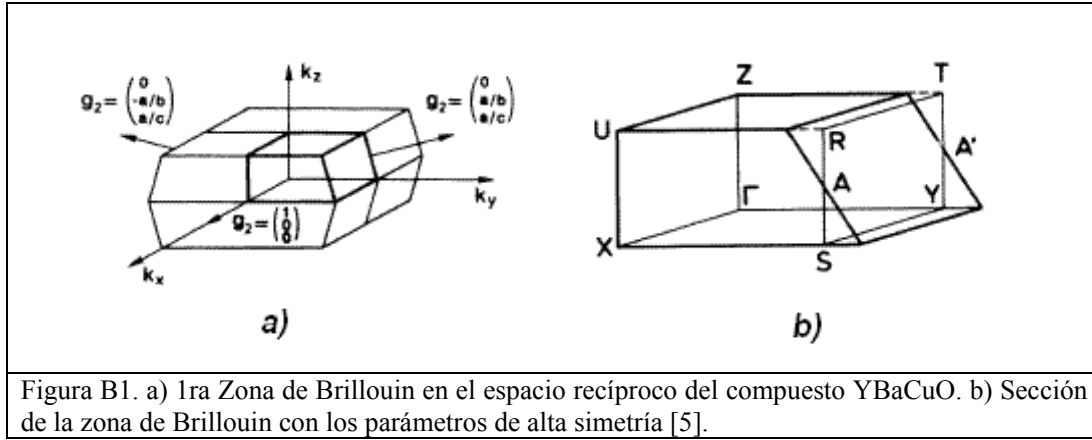
- Antes de calcular la auto-consistencia, se debe calcular las constantes de estructura y un término de corrección en el espacio real, ejecutando el programa *lmstr.run*. Al cambiar los radios de WS, las constantes de estructura tienen que ser recalculados.

- Para el cálculo de la auto-consistencia debemos cambiar la orden IACTIV=T por F. El cálculo autoconsistente se realiza con el programa *lm.run* con un número de iteraciones NIT=30 en la categoría START. El programa termina cuando tenemos una convergencia de la energía total con un error de 10^{-5} Rydberg. Si el programa termina sin lograr la convergencia entonces se ejecuta nuevamente. Esto puede tomar horas o días para que el cálculo auto-consistente llegue a la convergencia.

- Al lograr la convergencia, aumentamos al doble el número de puntos en el espacio recíproco **k** en la orden NKABC (valor inicial 6 6 2 para la estructura Y123) y cambiamos el valor de BEGMON=F por T en las categorías BZ y START del archivo CTRL. De esta forma tendremos un cálculo mas fino de las propiedades. Para Y123 e Y124 los nuevos valores son 12 12 4 y 12 12 2. Hecho los cambios nuevamente se ejecuta el programa *lm.run* hasta que converja.

- Hasta el paso anterior hemos terminado con el cálculo principal del *LMTO*. Ahora podemos calcular las bandas de energía en la 1ra zona de Brillouin del espacio recíproco. Antes debemos cambiar órdenes en el archivo CTRL. Los nuevos valores en las órdenes son FATBAND=T (OPTIONS) y la secuencia G, X, S, Y, T, R, U, Z (SYML). Realizado los cambios se ejecuta el programa *lmbnd.run*. La relación de dispersión es visualizado con el programa *gnubnd.run*.

Para tener una mejor visualización, observamos la figura (B1), que es el espacio recíproco de la celda unitaria de YBaCuO. Observamos que los valores corresponde a tres planos, el 1er plano (Γ X S Y Γ) con $k_z=0$, el 2do plano (Γ Z T Y Γ) con $k_x=0$ y el 3er plano (Γ X U Z Γ) con $k_y=0$.



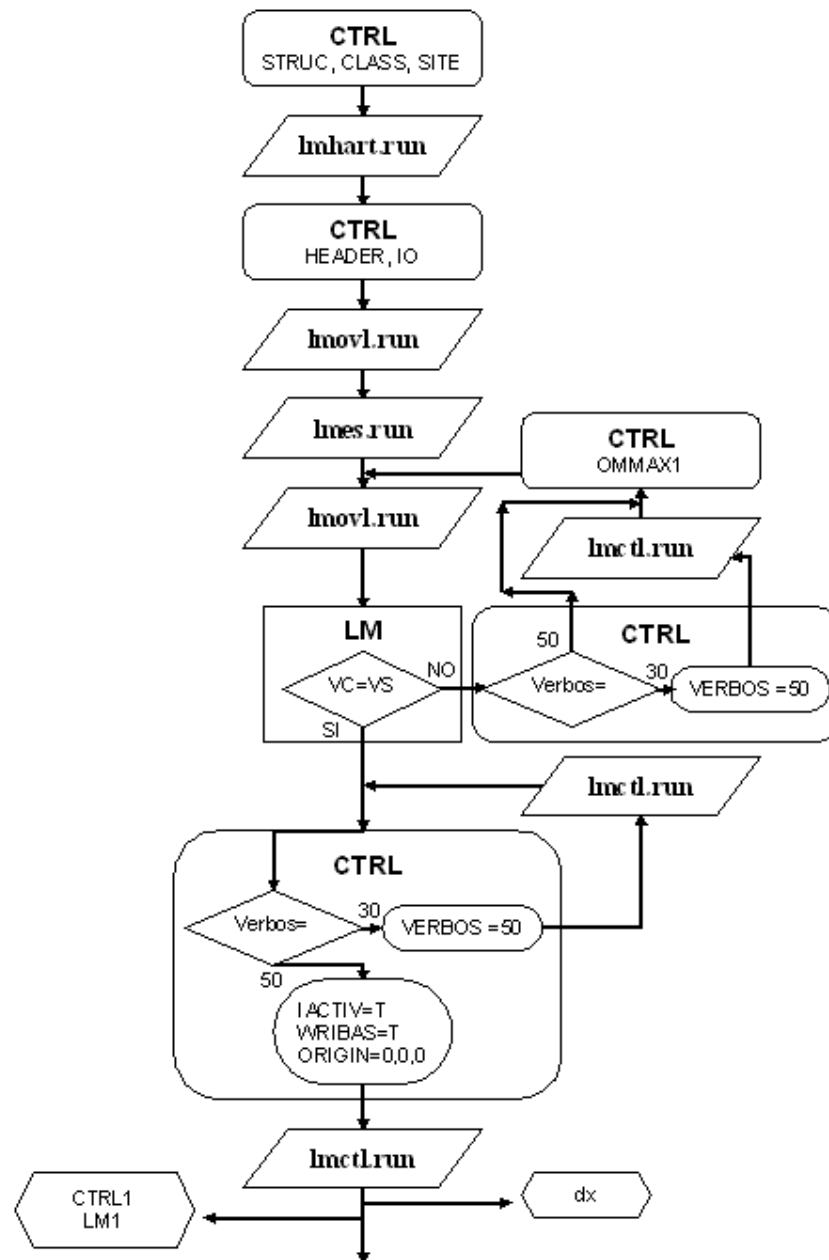
- Calculada la relación de dispersión se ejecuta *lmdos.run*, obteniendo la DOS. La DOS es visualizada por *gnudos.run*.

- La densidad de carga $\rho(\mathbf{r})$ de la estructura es calculado por *lm.run*. Para realizar el cálculo debemos cambiar la orden CHARGE=F por T (OPTIONS), ADDCOR=F por T (CHARGE) y aumentar los puntos en NDEL1, NDEL2 y NDEL3 (Y123 45, 45, 90 e Y124 45, 45, 210) y cambiar el valor de FORMAT=3 (DX). El programa generará archivos con información de la posición y densidad de carga total, valencia y de los estados s , p y d .

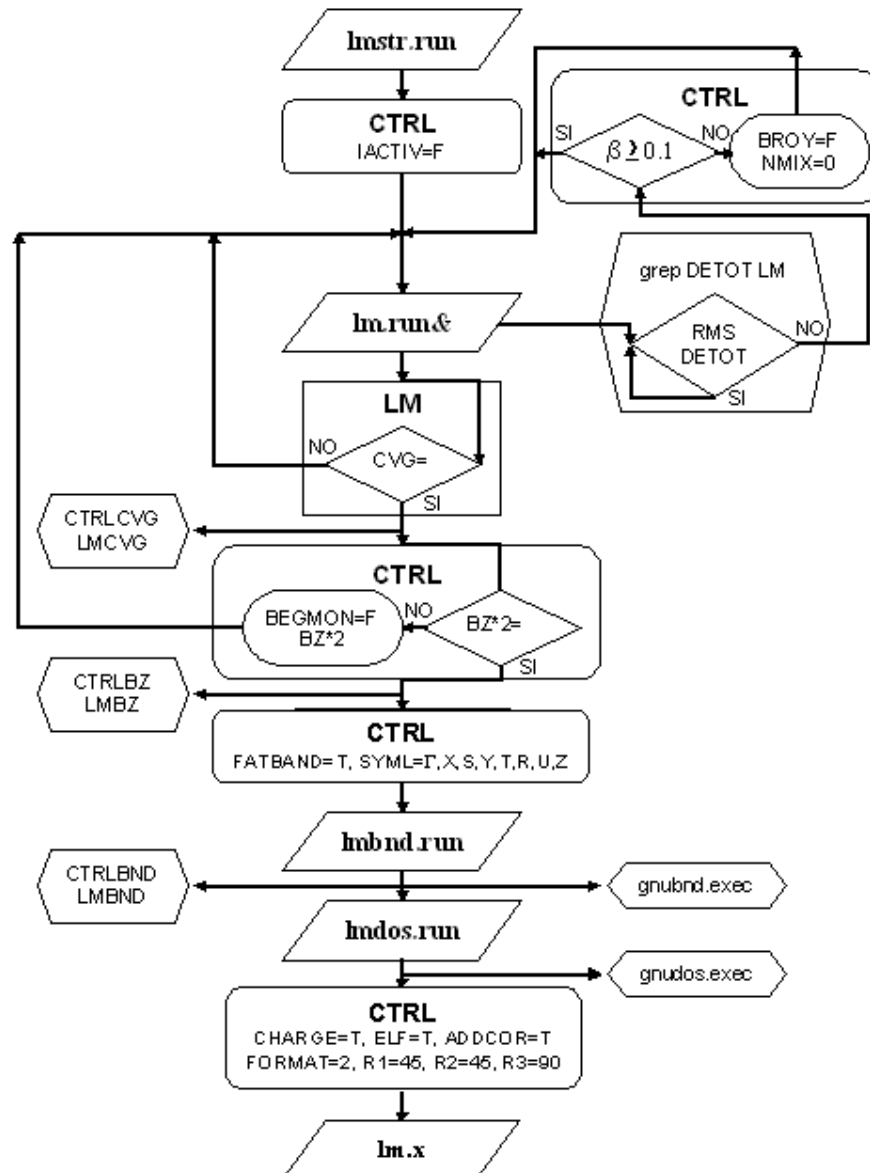
Para tener una mejor visualización de los datos se han creado algunos programas [E]. Así por ejemplo promediamos la carga en los planos xy y se grafica a lo largo del eje z . Se ha graficado los planos xy que corresponden al plano superconductor CuO_2 , obteniendo una visualización topológica (3D) de la densidad de carga.

Apéndice C.1

Diagrama de flujo del programa TB-LMTO-ASA



Apéndice C.2



Apéndice D.

Datos característicos en el archivo CTRL de las estructuras Y123 e Y124

Datos de las posiciones atómicas de Y123:

S	Å			$x, y, z, a = \text{Å}$		
	x	y	z	x/a	y/a	z/a
Y	1.9113500	1.9436000	5.8401000	0.5000000	0.5084364	1.5277421
Ba	1.9113500	1.9436000	2.1526608	0.5000000	0.5084364	0.5631257
Ba	1.9113500	1.9436000	9.5275391	0.5000000	0.5084364	2.4923585
Cu	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
Cu	0.0000000	0.0000000	4.1534791	0.0000000	0.0000000	1.0865302
Cu	0.0000000	0.0000000	7.5267208	0.0000000	0.0000000	1.9689541
O	0.0000000	1.9436000	0.0000000	0.0000000	0.5084364	0.0000000
O	0.0000000	0.0000000	1.8571518	0.0000000	0.0000000	0.4858220
O	1.9113500	0.0000000	4.4139475	0.5000000	0.0000000	1.1546675
O	0.0000000	1.9436000	4.4267958	0.0000000	0.5084364	1.1580285
O	0.0000000	1.9436000	7.2534042	0.0000000	0.5084364	1.8974557
O	1.9113500	0.0000000	7.2662524	0.5000000	0.0000000	1.9008168
O	0.0000000	0.0000000	9.8230482	0.0000000	0.0000000	2.5696623

Tabla D1. Posiciones atómicas de los elementos de Y123

Datos del archivo CTRL de Y123:

```

STRUC  ALAT=7.22385893
        PLAT=1.0000 0.0000 0.0000
              0.0000 1.0169 0.0000
              0.0000 0.0000 3.0555
CLASS  ATOM=Y  Z=39
        ATOM=Ba Z=56
        ATOM=Cu Z=29
        ATOM=O  Z= 8
SITE   ATOM=Y  POS= 0.50000000 0.50843645 1.52774217
        ATOM=Ba POS= 0.50000000 0.50843645 0.56312576
        ATOM=Ba POS= 0.50000000 0.50843645 2.49235858
        ATOM=Cu POS= 0.00000000 0.00000000 0.00000000
        ATOM=Cu POS= 0.00000000 0.00000000 1.08653023
        ATOM=Cu POS= 0.00000000 0.00000000 1.96895411
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.50843645 0.00000000
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.00000000 0.48582201
        ATOM=O  POS= 0.50000000 0.00000000 1.15466753
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.50843645 1.15802857
        ATOM=O  POS= 0.50000000 0.00000000 1.90081681
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.50843645 1.89745578
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.00000000 2.56966233

```

Datos de las posiciones atómicas de Y124:

S	\AA			$x, y, z, a = \text{\AA}$		
	x	y	z	x/a	y/a	z/a
Y	1.9113500	0.0000000	0.0000000	0.5000000	0.0000000	0.0000000
Y	1.9113500	1.9436000	13.627000	0.5000000	0.5084364	3.5647578
Ba	1.9113500	0.0000000	3.6874391	0.5000000	0.0000000	0.9646164
Ba	1.9113500	1.9436000	9.9394608	0.5000000	0.5084364	2.6001153
Ba	1.9113500	1.9436000	17.314339	0.5000000	0.5084364	4.5293481
Ba	1.9113500	0.0000000	23.566360	0.5000000	0.0000000	6.1648470
Cu	0.0000000	1.9436000	1.6866208	0.0000000	0.5084364	0.4412119
Cu	0.0000000	1.9436000	5.8401000	0.0000000	0.5084364	1.5277421
Cu	0.0000000	0.0000000	7.7868000	0.0000000	0.0000000	2.0369895
Cu	0.0000000	0.0000000	11.940279	0.0000000	0.0000000	3.1235197
Cu	0.0000000	0.0000000	15.313520	0.0000000	0.0000000	4.0059436
Cu	0.0000000	0.0000000	19.467000	0.0000000	0.0000000	5.0924739
Cu	0.0000000	1.9436000	21.413700	0.0000000	0.5084364	5.6017213
Cu	0.0000000	1.9436000	25.567179	0.0000000	0.5084364	6.6882515
O	0.0000000	0.0000000	1.4133042	0.0000000	0.0000000	0.3697136
O	1.9113500	1.9436000	1.4261524	0.5000000	0.5084364	0.3730746
O	0.0000000	1.9436000	3.9829482	0.0000000	0.5084364	1.0419201
O	0.0000000	0.0000000	5.8401000	0.0000000	0.0000000	1.5277421
O	0.0000000	1.9436000	7.7868000	0.0000000	0.5084364	2.0369895
O	0.0000000	0.0000000	9.6439518	0.0000000	0.0000000	2.5228115
O	1.9113500	0.0000000	12.200747	0.5000000	0.0000000	3.1916571
O	0.0000000	1.9436000	12.213595	0.0000000	0.5084364	3.1950181
O	0.0000000	1.9436000	15.040204	0.0000000	0.5084364	3.9344453
O	1.9113500	0.0000000	15.053052	0.5000000	0.0000000	3.9378063
O	0.0000000	0.0000000	17.609848	0.0000000	0.0000000	4.6066519
O	0.0000000	1.9436000	19.467000	0.0000000	0.5084364	5.0924739
O	0.0000000	0.0000000	21.413700	0.0000000	0.0000000	5.6017213
O	0.0000000	1.9436000	23.270851	0.0000000	0.5084364	6.0875433
O	1.9113500	1.9436000	25.827647	0.5000000	0.5084364	6.7563888
O	0.0000000	0.0000000	25.840495	0.0000000	0.0000000	6.7597498

Tabla D2. Posiciones atómicas de los elementos del Y124.

Datos del archivo CTRL de Y124:

```

STRUC  ALAT=7.22385893
        PLAT=1.0000 0.0000 0.0000
              0.0000 1.0169 0.0000
              0.0000 0.0000 7.1295
CLASS  ATOM=Y  Z=39
        ATOM=Ba Z=56
        ATOM=Cu Z=29
        ATOM=O  Z=8
SITE   ATOM=Y  POS= 0.50000000 0.00000000 0.00000000
        ATOM=Y  POS= 0.50000000 0.50843645 3.56475789
        ATOM=Ba POS= 0.50000000 0.00000000 0.96461641
        ATOM=Ba POS= 0.50000000 0.50843645 2.60011533
        ATOM=Ba POS= 0.50000000 0.50843645 4.52934814
        ATOM=Ba POS= 0.50000000 0.00000000 6.16484706
        ATOM=Cu POS= 0.00000000 0.50843645 0.44121194
        ATOM=Cu POS= 0.00000000 0.50843645 1.52774217
        ATOM=Cu POS= 0.00000000 0.00000000 2.03698956
        ATOM=Cu POS= 0.00000000 0.00000000 3.12351979
        ATOM=Cu POS= 0.00000000 0.00000000 4.00594367
        ATOM=Cu POS= 0.00000000 0.00000000 5.09247391
        ATOM=Cu POS= 0.00000000 0.50843645 5.60172130
        ATOM=Cu POS= 0.00000000 0.50843645 6.68825153
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.00000000 0.36971361
        ATOM=O  POS= 0.50000000 0.50843645 0.37307464
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.50843645 1.04192016
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.00000000 1.52774217
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.50843645 2.03698956
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.00000000 2.52281157
        ATOM=O  POS= 0.50000000 0.00000000 3.19165710
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.50843645 3.19501813
        ATOM=O  POS= 0.50000000 0.00000000 3.93780637
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.50843645 3.93444534
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.00000000 4.60665190
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.50843645 5.09247391
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.00000000 5.60172130
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.50843645 6.08754331
        ATOM=O  POS= 0.00000000 0.00000000 6.75974986
        ATOM=O  POS= 0.50000000 0.50843645 6.75638883

```

Apéndice E

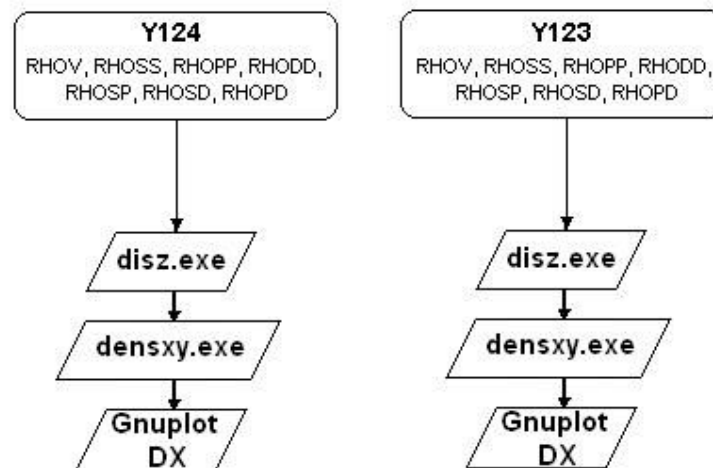
Programas para el cálculo de la distribución de carga en el eje z y para la visualización de la densidad de carga parcial y relativa en 2D y el diagrama de flujo de estos programas.

Programas adicionales para calcular distribución de carga y la densidad de carga en el plano superconductor.

Disz.exe: Este programa realiza el cálculo de la distribución media de la densidad de carga en el eje z, de los archivos de la densidad de carga del programa LMTO.

Densxy: Este programa genera planos xy en la dirección z de la densidad de carga y de la ELF.

Estos archivos generados se visualizan con programas como gnuplot, data Explorer u otros.



Apéndice F

Datos obtenidos en el archivo LM, terminado el cálculo LMTO

S	R_{WS}	#	$E(Ry)$	$E_T(Ry)$
Y	3.1455	1	-6765	-6764.991357
Ba	3.92188	2	-16261	-32522.70076
Cu(1)	2.19051	1	-3305.3	-3305.287173
Cu(2)	2.2802	2	-3305.4	-6610.7074
O(1)	2.07014	1	-149.91	-149.9108407
O(2)	1.88059	2	-149.91	-299.8207976
O(3)	1.94836	2	-149.94	-299.8728348
O(4)	2.02237	2	-149.93	-299.8602788
				-50253.15144

Tabla F1. Radio de Wigner-Seitz R_{WS} , energía de cada elemento y energía total de Y123.

S	R_{WS}	#	E	E_T
Y	3.16770283	1	-6765.034048	-6765.034048
Y1	3.16770283	1	-6765.036649	-6765.036649
Ba	3.79124783	2	-16261.28663	-32522.57325
Ba1	3.79155024	2	-16261.2799	-32522.55979
Cu	2.20102915	2	-3305.329458	-6610.658917
Cu1	2.1190313	2	-3305.26826	-6610.53652
Cu2	2.1190313	2	-3305.264695	-6610.529389
Cu3	2.20102915	2	-3305.328248	-6610.656496
O	2.04322743	2	-149.9268948	-299.8537896
O1	2.02753433	2	-149.9291134	-299.8582268
O2	1.95199991	2	-149.8723117	-299.7446234
O3	2.05664956	2	-149.941184	-299.882368
O4	2.05664956	2	-149.967998	-299.935996
O5	1.95199991	2	-149.8713207	-299.7426414
O6	2.02753433	2	-149.9299455	-299.859891
O7	2.04313641	2	-149.9267247	-299.8534494
				-107416.316

Tabla F2. Radio de Wigner-Seitz R_{WS} , energía de cada elemento y energía total de Y124.

S	<i>Momentos angulares</i>				e_v^-	#	<i>Total e_v^-</i>
	s	p	d	f			
Y	0.25583454	0.46565429	1.03239682	0.3213696	2.0752552	1	2.0752552
Ba	0.26609893	0.61460498	1.01095492	0.4810004	2.3726592	2	4.74531836
Cu1	0.35645327	0.34408895	9.04109327		9.7416355	1	9.74163549
Cu2	0.36066198	0.36790925	9.15683410		9.8854053	2	19.77081066
O1	0.04244465	4.21347180	0.04356048		4.2994769	1	4.29947693
O2	0.03508571	4.03146106	0.02192529		4.0884721	2	8.17694412
O3	0.03978574	4.09462969	0.03617587		4.1705913	2	8.3411826
O4	0.04112721	4.19205602	0.04111004		4.2742933	2	8.54858654
E	0.18368181	0.12289380	0.05504562		0.3616212	1	0.36162123
E1	0.19698121	0.13207077			0.3290520	2	0.65810396
E2	0.09745759	0.04255905			0.1400166	2	0.28003328
E3	0.07580268	0.02410316			0.0999058	8	0.79924672
E4	0.04139065	0.00906261			0.0504533	4	0.20181304
					30		68.00002813

Tabla F3. Electrones de valencia en los momentos angulares de los elementos de Y123 y total de electrones de valencia.

<i>S</i>	<i>Momentos angulares</i>				<i>e_v⁻</i>	#	<i>Total e_v⁻</i>
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>			
Y1	0.26814449	0.49301828	1.07670283	0.34595829	2.18382389	1	2.183824
Y2	0.26816236	0.49409768	1.07713222	0.34667732	2.18606958	1	2.18607
Ba1	0.21707669	0.55316722	0.81775659	0.36272357	1.95072407	2	3.901448
Ba2	0.21545912	0.54899082	0.80729195	0.36084925	1.93259114	2	3.865182
Cu1	0.31464111	0.3050151	9.05417637		9.67383258	2	19.34767
Cu2	0.31796553	0.27651805	8.99858067		9.59306425	2	19.18613
Cu3	0.29276921	0.25834081	8.97561418		9.5267242	2	19.05345
Cu4	0.31434423	0.30502777	9.05516614		9.67453814	2	19.34908
O1	0.04014805	4.23511942	0.04327193		4.3185394	2	8.637079
O2	0.04119699	4.19741539	0.04619256		4.28480494	2	8.56961
O3	0.03333231	4.13035765	0.0270167		4.19070666	2	8.381413
O4	0.05464825	4.23131345	0.05961364		4.34557534	2	8.691151
O5	0.05376379	4.23607455	0.05917399		4.34901233	2	8.698025
O6	0.03238084	4.1368417	0.02675816		4.1959807	2	8.391961
O7	0.04157898	4.19846647	0.04613623		4.28618168	2	8.572363
O8	0.04063424	4.23590272	0.0430701		4.31960706	2	8.639214
E	0.22656538	0.25085279	0.13664605		0.61406422	2	1.228128
E1	0.16353312	0.09456392	0.03911979		0.29721683	2	0.594434
E2	0.18394386	0.10639755			0.29034141	2	0.580683
E3	0.1842324	0.10611836			0.29035076	2	0.580702
E4	0.07065779	0.03940509			0.11006288	2	0.220126
E5	0.09364417	0.03704908			0.13069325	2	0.261387
E6	0.09376562	0.0371158			0.13088142	2	0.261763
E7	0.03542784	0.0091085			0.04453634	2	0.089073
E8	0.06023384	0.0187678			0.07900164	8	0.632013
E9	0.07226213	0.02208419			0.09434632	4	0.377385
E10	0.0722655	0.022137			0.0944025	4	0.37761
E11	0.06574067	0.01846119			0.08420186	4	0.336807
E12	0.0656936	0.01840322			0.08409682	4	0.336387
E13	0.09346816	0.03097838			0.12444654	8	0.995572
E14	0.07073343	0.02143717			0.0921706	8	0.737365
E15	0.07071295	0.0214004			0.09211335	8	0.736907
						94	166

Tabla F4. Electrones de valencia de los orbitales electrónicos de los elementos de Y124 y total de electrones de valencia.

Apéndice G

El bloque activo y el bloque reservorio de carga.

Todos los SAT descubiertos hasta la fecha con un T_c sobre los 40 K contienen planos de CuO_2 . Como se ha mencionado en las secciones previas, la superconductividad esencialmente toma lugar dentro de los cuasi-bidimensionales planos de CuO_2 , denominado el bloque activo, BA. En este caso, al celda unitaria puede ser esquemáticamente representada como una estructura de capas que consiste de dos planos CuO_2 separadas por un sitio de Y, después de estas dos capas de CuO_2 están las regiones que corresponde a los planos de BaO y alas cadenas de CuO, como se muestra en la figura.

Reservorio de carga
Plano CuO_2
Y
Plano CuO_2
Reservorio de carga

Los sitios de la cadenas de CuO, los planos de BaO y los planos de átomos de Y pueden ser considerados como un bloque de reservorio de carga, BRC, los cuales son necesarios para transferir la carga (huecos) hacia el BA. Un papel importante en la transferencia de carga al BA, lo cumple el oxígeno que se encuentra en el vértice de la pirámide, el denominado oxígeno apical (O_2), mediante su distancia al Cu del plano CuO_2 . Esto hace posible considerar a los SAT como planos CuO_2 separados por el BRC. El BA y los BRC forman así los dos componentes básicos de un SAT, como nos ilustra la figura.

Para mantener el balance de carga, son removidos electrones de los planos de CuO_2 del BA, los huecos así formados son movibles y son ellos los que forman los pares de Cooper debajo del T_c para la aparición de l estado superconductor.

De modo que podemos intuitivamente comprender que adicionando portadores de carga del BRC hacia los BA gradualmente incrementa la corriente superconductora dentro de los planos de CuO_2 en el BA. La corriente superconductora se va incrementando en los planos de CuO_2 , alcanzando un máximo valor para algún dopaje optimo, luego decrece y finalmente desaparece para cerca de $p=0.3$ huecos por ión de Cu. Hay siempre un punto de dopaje óptimo para el BA el cual da el máximo T_c . El T_c fue encontrado que varia parabólicamente con el p promedio, donde p es el promedio de la concentración de huecos por átomo de Cu en los planos CuO_2 , generado por el dopaje. Es por tanto visto concluyente que las capas de CuO_2 en el BA de los SAT y los huecos por ión de Cu deben jugar un rol crucial en la ocurrencia de la superconductividad de alta temperatura.

Apéndice H

Propiedades físicas de los elementos del cerámico YBaCuO

Elemento	Configuración electrónica	
Y	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$	[Kr] $4d^1 5s^2$
Ba	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4f^{14} 5p^6 6s^2$	[Xe] $6s^2$
Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	[Ar] $3d^{10} 4s^1$
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^4$

Tabla H1. Configuración electrónica YBaCuO

Propiedades	Y	Ba	Cu	O
Masa Atómica	88,90585 uma	137,327 uma	63,546 uma	15,9994 uma
Punto de Fusión	1795 K	1000 K	1356,6 K	54,7 K
Punto de Ebullición	3611 K	2143 K	2840 K	90,2 K
Densidad	4469 kg/m ³	3,6200 kg/m ³	8960 kg/m ³	2000 kg/m ³
Potencial Normal de Reducción	- 2,37 V Y ³⁺ Y solución ácida	- 2,92 V Ba ²⁺ Ba	+ 0,34 V Cu ²⁺ Cu	+ 1,23 V H ₂ O ½O ₂ solución ácida
Conductividad Térmica	17,20 J/m s °C	18,40 J/m s °C	401,00 J/m s °C	0,03 J/m s °C
Conductividad Eléctrica	16,9 (mOhm.cm) ⁻¹		595,8 (mOhm.cm) ⁻¹	0,0
Calor Específico	300,00 J/kg °K	284,24 J/kg °K	384,56 J/kg °K	911,24 J/kg °K
Calor de Fusión	17,2 kJ/mol	7,7 kJ/mol	13,0 kJ/mol	0,4 kJ/mol
Calor de Vaporización	367,0 kJ/mol	151,0 kJ/mol	305,0 kJ/mol	3,41 kJ/mol
Calor de Atomización	423,0 kJ/mol de átomos	180,0 kJ/mol de átomos	338,0 kJ/mol de átomos	249,0 kJ/mol de átomos
Estados de Oxidación	+2, +3	+2	+1, +2, +3 , +4	-2, -1, +1, +2
1ª Energía de Ionización	615,6 kJ/mol	502,9 kJ/mol	745,4 kJ/mol	1313,9 kJ/mol
2ª Energía de Ionización	1181 kJ/mol	965,2 kJ/mol	1957,9 kJ/mol	3388,2 kJ/mol
3ª Energía de Ionización	1979,9 kJ/mol		3553,5 kJ/mol	5300,3 kJ/mol
Afinidad Electrónica	29,6 kJ/mol	0 kJ/mol	118,5 kJ/mol	141 kJ/mol
Radio Atómico	1,81 Å	2,22 Å	1,28 Å	0,65 Å
Radio Covalente	1,62 Å	1,98 Å	1,17 Å	0,73 Å
Radio Iónico	Y ³⁺ = 0,92 Å	Ba ²⁺ = 1,29 Å	Cu ⁺¹ = 0,96 Å Cu ⁺² = 0,69 Å Cu ⁺³ = 0,59 Å	O ⁻² = 1,45 Å O ⁺⁶ = 0,09 Å
Volumen Atómico	19,8 cm ³ /mol	39,24 cm ³ /mol	7,1 cm ³ /mol	14 k cm ³ /mol
Polarizabilidad	22,7 Å ³	39,7 Å ³	6,7 Å ³	0,8 Å ³
Electronegatividad (Pauling)	1,22	0,89	1,9	3,44

Tabla H2. Propiedades físicas de los elementos YBaCuO

Bibliografía

- [1] Charles P. Poole, Timar Datta and Horacio A. Farach. "Copper Oxide Superconductors". A. Wiley-Interscience Publication (1998).
- [2] P. Monthoux A. V. Balatsky and D. Pines, Phys. Rev. Letters, Vol. 67, 3448 (1991).
- [3] R. Baquero. "El mecanismo en los superconductores de alta T_c : ¿Cómo van las cosas? Departamento de Física, Cinvestav, México (2003).
- [4] O. K. Andersen, O. Jepsen and M. Sob. Linearized Band Structures Methods. Max Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany. 1987.
- [5] J. Kircher, M. Cardona, A. Zibold, H. P. Geserich, E. Kaldis, J. Karpinski and S. Rusiecki. Phys. Rev. B 48, 3993 (1993).
- [6] Dietmar Wechsler and Janos Ladik. Phys. Rev. B 55, 8544 (1997).
- [7] B. Barbiellini and T. Jarlborg. Journal Phys. Condens Matter 4, 9015-9022 (1992).
- [8] Becke, A.D.; Edgecombe, K. E. *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 5397.
- [9] Volker Eyert. Institut für Physik, Universität Augsburg, Universitätsstraße 1, D-86135 Augsburg, Germany.
- [10] N. Börnsen, B. Meyer, O. Grotheer and M. Fähnle, J. Phys. Condens Matter 11, L 287-293, (1999).
- [11] M. Chen, U. Waghmare, C. Friend and Efthimios Kaxiras. Journal of Chemical Physics, Vol. 109, N16, (1998).
- [12] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [13] Woodruff, Truman O. (1955-01-01). On the orthogonalized plane wave method for calculating energy Eigen-values in a periodic potential.

- [14] B. J. Austin*, V. Heine, and L. J. Sham[§]. *Phy. Rev.* Vol. 127, Issue 1, pp. 276-282 (1962)
- [15] J. C. Slater *Phys. Rev.* 92, 603-608, (1953).
- [16] O.K. Andersen. *Phys. Rev.* B12, 3060. (1975).
- [17] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [18] D R Hartree, *Proc Camb Phil Soc*, 1928, 24, 89. and V. Fock, *Z Phys*, 1930, 61, 126 and *ibid*, 1930, 62, 795.
- [19] Hückel, *Z. Physik*, 1931, 70, 204
- [20] O. K. Andersen and O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53, 2571 (1984). and O. K. Andersen, Z. Pawlowska, and O. Jepsen, *Phys. Rev. B* 34, 5253 (1986).
- [21] O. Jepsen, Institut Max-Planck, Stuttgart, Alemania. Curso LMTO, Universidad de Santiago de Chile, 2001
- [22] E. Chigo Anota y J.F. Rivas-Silva. *Rev. Mex. Fís.* 50 (2) (2004) 88–95
- [23] J. C. Gonzáles G. “Preparación y Caracterización de Cerámicas Superconductoras del Sistema 123 conteniendo Fosfatos”. Facultad de Ciencias Físicas, UNMSM (2001).
- [24] C. W. Chu, Hiht Temperature Superconductivity. *Proceeding of the Euroconference on Polarones: Condensation:, Pairing, Magnetis.* Erice, Italy, June 9-17. 1998.
- [25] J. Bäckström, M. Kakihana, M. Osada and L. Börjesson. NFL-SLAD, Number 371.
- [26] Yi Liu, Ju Young Lee, Michael J. Sumner, R. Sooryakumar and Thomas R. Lemberger. *Phys. Rev. B* 42, 10090 (1990).
- [27] Crystal Structure, <http://cst-www-nrl.navy.mil/lattice/struk/highc/x1212.html>.
- [28] W. E. Pickett, R. E. Cohen and H. KraKauer. *Phys. Rev. B* 42, 8764 (1990).
- [29] X. Zhang and C. R. A. Catlow. *Phys. Rev. B* 47, 5315 (1993).

- [30] O. K. Andersen. Linear Methods in Band Theory. Max Planck Institut, Stuttgart, Germany.
- [31] R. Dronskowski et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 2002, 628, 295.
- [32] V. Tsirelson, A. Stash, Chemical Physics Letter, 351, 142-148, (2002).
- [33] Electron Function Localization. <http://www.cpfs.mpg.de/ELF/index.php>
- [34] Silvi, B.; Savin, A. *Nature*, 371 (1994) 683.
- [35] Von Weizsäcker, C.F. *Z. Phys.* 96 (1935) 431.